

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 12 月 23 日 (23.12.2004)

PCT

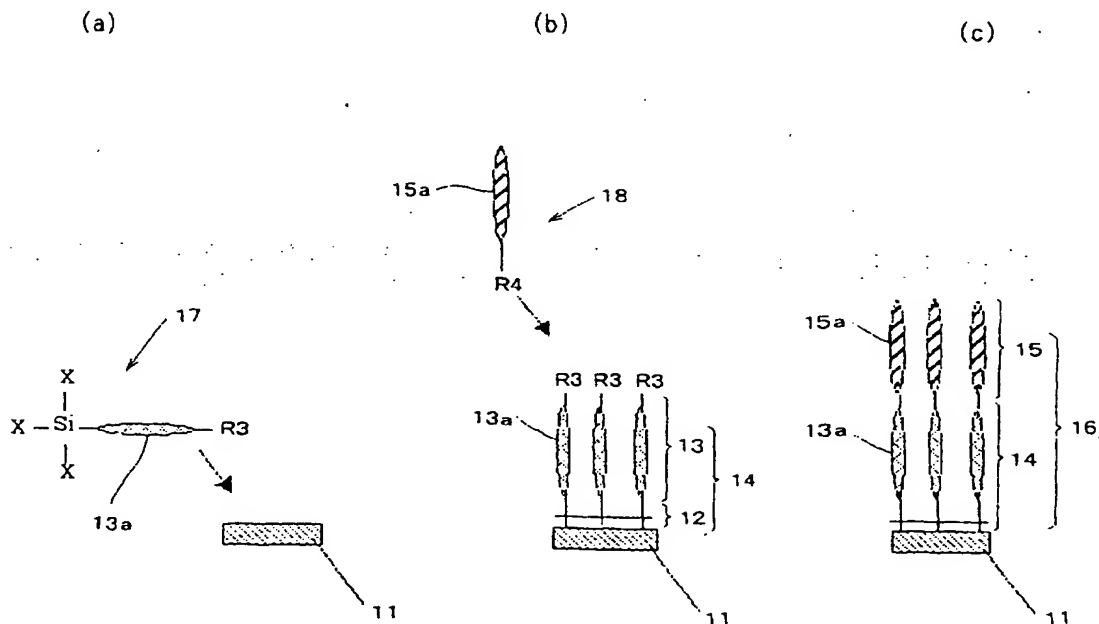
(10) 国際公開番号  
WO 2004/110745 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B32B 9/00, B05D 7/24, H01L 51/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008121
- (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 10 日 (10.06.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-166609 2003 年 6 月 11 日 (11.06.2003) JP  
特願2003-181521 2003 年 6 月 25 日 (25.06.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 中川 政俊 (NAKAGAWA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒6308133 奈良県奈良市大安寺 6 丁目 1 2-1 5-1 0 7 Nara (JP). 花戸 宏之 (HANATO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6310044 奈良県奈良市藤ノ木台 1-1-7-B 1 0 6 Nara (JP). 田村 壽宏 (TAMURA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒6360302 奈良県磯城郡田原本町宮古 3 5 2-5 Nara (JP).
- (74) 代理人: 野河 信太郎 (NOGAWA, Shintaro); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 5 丁目 1-3 南森町パークビル 野河特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: FUNCTIONAL ORGANIC THIN FILM, ORGANIC THIN-FILM TRANSISTOR AND METHODS FOR PRODUCING THESE

(54) 発明の名称: 機能性有機薄膜、有機薄膜トランジスタ及びそれらの製造方法



(57) Abstract: A functional organic thin film is characterized in that a  $\pi$ -electron conjugated molecule (15) is bonded, via an insulating molecule (14), to a network structure (12) which is formed on a base (11) and composed of silicon atoms and oxygen atoms.

(57) 要約: 基体 11 上に形成されるケイ素原子及び酸素原子からなる網目状構造部 12 に、 $\pi$  電子共役系分子 15 が、絶縁性分子 14 を介して結合してなることを特徴とする機能性有機薄膜。

WO 2004/110745 A1



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 機能性有機薄膜、有機薄膜トランジスタ及びそれらの製造方法

## 技術分野

- [0001] 本発明は、機能性有機薄膜、有機薄膜トランジスタ及びそれらの製造方法に関し、より詳細には、周期的構造を有する分子薄膜上に有機化合物を結合させてなる機能性有機薄膜、複数の機能を有する単分子累積膜、及び絶縁膜-導電膜の累積膜を利用した有機薄膜トランジスタ及びそれらの製造方法に関する。

## 背景技術

- [0002] [有機TFTの従来技術と物理吸着膜の課題]

近年、無機材料を用いた半導体に対し、加工しやすく、デバイスの大型化にも対応でき、かつ量産によるコスト低下が見込め、多様な機能が期待できる等の利点を示す有機化合物を薄膜化し、有機光電変換素子、有機発光素子、絶縁膜、レジスト膜、非線形光学素子等の半導体デバイス等へ応用しようとする試みが盛んになされている。

- [0003] なかでも、 $\pi$ 電子共役系分子を含有する有機化合物を利用することにより、大きな移動度を有するTFTを作製できることが知られている。この有機化合物としては、代表例としてペンタセンが報告されている(例えば、IEEE Electron Device Lett、1997年、18巻、606-608頁)。ここでは、ペンタセンを用いて有機半導体層を作製し、この有機半導体層でTFTを形成すると、電界効果移動度が $1.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ となり、アモルファスシリコンよりも大きな移動度を有するTFTを構築することが可能であると報告がなされている。

- [0004] しかし、上記に示すようなアモルファスシリコンよりも高い電界効果移動度を得るための有機化合物半導体層を作製する場合、抵抗加熱蒸着法や分子線蒸着法などの真空プロセスを必要とするため、製造工程が煩雑となるとともに、ある特定の条件下でしか結晶性を有する膜が得られない。また、基板上への有機化合物膜の吸着が物理吸着であるため、膜の基板への吸着強度が低く、容易に剥がれるという問題がある。更に、膜中での有機化合物の分子の配向をある程度制御するために、通常、あら

かじめ膜を形成する基板にラビング処理等による配向制御が行われているが、物理吸着による成膜では、物理吸着した有機化合物と基板との界面での化合物の分子の整合性や配向性を制御できるとの報告は未だなされていない。

[0005] [自己組織化膜の説明及び有機ケイ素化合物の必要性]

TFTの特性の代表的な指針となる電界効果移動度に大きな影響を及ぼす膜の規則性、結晶性については、近年、有機化合物を用いた自己組織化膜がその製造が簡便なことから着目され、その膜を利用する研究がなされている。

[0006] 自己組織化膜とは、有機化合物の一部を、基板表面の官能基と結合させたものであり、きわめて欠陥が少なく、高い秩序性すなわち結晶性を有した膜である。この自己組織化膜は、製造方法がきわめて簡便であるため、基板への成膜を容易に行うことができる。通常、自己組織化膜として、金基板上に形成されたチオール膜や、親水化処理により表面に水酸基を突出可能な基板(例えば、シリコン基板)上に形成されたケイ素系化合物膜が知られている。なかでも、耐久性が高い点で、ケイ素系化合物膜が注目されている。ケイ素系化合物膜は、従来から撥水コーティングとして使用されており、撥水効果の高いアルキル基や、フッ化アルキル基を有機官能基として有するシランカップリング剤を用いて成膜されていた。

[0007] しかし、自己組織化膜の導電性は、膜に含まれるケイ素系化合物中の有機官能基によって決定されるが、市販のシランカップリング剤には、有機官能基に $\pi$ 電子共役系分子が含まれる化合物はなく、そのため自己組織化膜に導電性を付与することが困難である。したがって、TFTのようなデバイスに適した、 $\pi$ 電子共役系分子が有機官能基として含まれるケイ素系化合物が求められている。

[0008] [有機ケイ素化合物の研究例及び課題]

このようなケイ素系化合物として、分子の末端に官能基としてチオフェン環を1つ有し、チオフェン環が直鎖炭化水素基を介してケイ素原子と結合した化合物が提案されている(例えば、特許第2889768号公報:特許文献1)。更に、ポリアセチレン膜として、化学吸着法により、基板上に $-\text{Si}-\text{O}-$ ネットワークを形成して、アセチレン基の部分を重合させるものが提案されている(例えば、特公平6-27140号公報:特許文献2)。また更に、有機材料として、チオフェン環の2、5位に直鎖炭化水素基がそれ

ぞれ結合し、直鎖炭化水素の末端とシラノール基とが結合したケイ素化合物を用い、これを基板上に自己組織化させ、更に電界重合等により分子同士を重合させて導電性薄膜を形成し、この導電性薄膜を半導体層として使用した有機デバイスが提案されている(例えば、特許第2507153号公報:特許文献3)。更にまた、ポリチオフェンに含まれるチオフェン環にシラノール基を有するケイ素化合物を主成分とした半導体薄膜を利用した電界効果トランジスタが提案されている(例えば、特許第2725587号公報:特許文献4)。また更に、有機ケイ素化合物を利用した自己組織化を利用する方法として、化学吸着によって帯電防止膜を形成する方法が提案されている(例えば、特開平5-202210号公報)。

[0009] しかしながら、上記に提案されている化合物は、基板との化学吸着可能な自己組織化膜は作製可能であるが、TFTなどの電子デバイスに使用できる高い秩序性、結晶性、電気伝導特性を有する膜を必ずしも作製できなかった。更に、上記に提案されている化合物を有機TFTの半導体層に使用した場合、オフ電流が大きくなる問題を有していた。これは、提案されている化合物が、いずれも分子の方向及び分子に垂直な方向に結合を有するためであると考えられる。

さらに、上記の提案の課題として、一般にシラノール基は大気中の水分と反応を起こすほど反応性が高く、一部の化合物を除き合成が困難なことがある。したがって、経済性や量産化を考慮すると、予め $\pi$ 電子共役系分子を含む有機シラン化合物を基板と反応させる手法は最適な製造方法とは言えない。このような課題から、特に $\pi$ 電子共役系の材料の合成が困難であるため、より良好な製造方法として自己組織化膜形成段階と $\pi$ 電子共役系分子の結合過程を分離することが求められている。

[0010] [二段階形成法の従来例及びその課題]

このように製造方法が、自己組織化膜形成段階と2層目分子との結合過程の二段階から構成される手法としては、例えば化学吸着単分子墨積膜及びその製造方法として提案されている(例えば、特許文献6参照)。この手法は、例えば水酸基やイミノ基など活性水素基を有するか付与した基板表面に、例えば $\text{SiCl}_4$ のようなクロロシラン化合物を反応させた後に、フルオロアルキル基を有するクロロシラン系吸着剤を反応させることでなされる単分子墨積膜の製造方法である。

[0011] しかし、上記手法は、基板とシラン化合物との反応部位数の増加を狙った製造方法であり、一層目として作成されるネットワークから突出した官能基が周期的に配列していないことが特徴である。したがって、この手法にて累積膜を形成する場合、二層目としてシラン化合物が必要となり、よって上記の課題の解決にはならない。つまり、高度に自己組織化される膜を形成する製造方法であって、かつ、多くの基板材料に適用可能な有機薄膜の製造方法としては、基板上にあらかじめ作成したネットワークから、二層目用材料との反応部位が周期的に突出していることが必要である。

[0012] 特許文献1:特許第2889768号公報

特許文献2:特公平6-27140号公報

特許文献3:特許第2507153号公報

特許文献4:特許第2725587号公報

特許文献5:特開平5-202210号公報

特許文献6:特開平5-86353号公報

#### 発明の開示

[0013] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、より多くの材料に適用可能であり、薄膜の特性を決める要因である有機材料の化学構造と、分子の配向性のような膜の一次構造、さらには、膜の高次構造、例えば分子の結晶性、すなわち配向性などが両立した有機薄膜の形成、ひいては、膜を形成する分子の主骨格部を電氣的、光学的、電気光学的等の機能性を任意にもたせることができる機能性有機薄膜を簡便な方法で製造することができる機能性有機薄膜の製造方法、及びこの製造方法により得られた機能性有機薄膜を提供することを課題とする。

また、化学結合を介した累積膜を、自己組織化を利用することによって構築することにより膜同士の界面整合性を高めることで、膜外への漏れ電流を小さく抑え、さらには、累積分子の主骨格部の電氣的、光学的、電気光学的等の機能性を、有機薄膜トランジスタの機能として必要に応じて任意にもたせることが可能であるような高性能及び高信頼性を有する有機薄膜トランジスタ及びその製造方法を提供することを課題とする。

発明を実施するための最良の形態

## [0014] [機能性有機薄膜の説明]

かくして本発明によれば、基体上に形成されるケイ素原子及び酸素原子からなる網目状構造部に、 $\pi$ 電子共役系分子が、絶縁性分子を介して結合してなる機能性有機薄膜が提供される。

本発明の機能性有機薄膜において、網目状構造部は、Si—O—Si結合を有するものとすることができる。また、絶縁性分子は、炭素数12〜30の直鎖アルキル分子とすることができる。さらに、 $\pi$ 電子共役系分子は、 $\pi$ 電子共役系を構成するユニットが2〜30個直線状に結合してなるものとすることができる。

[0015] 本発明の機能性有機薄膜において、 $\pi$ 電子共役系分子の $\pi$ 電子共役系を構成するユニットとしては、芳香族炭化水素、縮合多環式炭化水素、単環式複素環、縮合複素環、アルケン、アルカジエン、アルカトリエンからなる群から選択される1以上の化合物が挙げられる。具体的には、 $\pi$ 電子共役系分子の $\pi$ 電子共役系を構成するユニットが、ベンゼン環の数2〜12のアセン骨格、あるいは、 $\pi$ 電子共役系分子の $\pi$ 電子共役系を構成するユニットが、ヘテロ原子としてSi, Ge, Sn, P, Se, Te, Ti又はZrが含まれる単環の複素環化合物のユニットを少なくとも1つ以上含み、さらに、単環の芳香族炭化水素及び単環の複素環化合物に由来する基から選択されるユニットが1〜9個結合した $\pi$ 電子共役系の有機残基が挙げられこの場合には、 $\pi$ 電子共役系分子の $\pi$ 電子共役系を構成するユニットは、ベンゼン、チオフェン又はエチレンが挙げられる。

なお、 $\pi$ 電子共役系分子については、後述の製造方法でさらに詳しく説明する。

[0016] 本発明の機能性有機薄膜は、適当な全体の膜厚は1〜70nmである。なお、機能性有機薄膜の膜厚が1nmよりも小さいと、有機薄膜が有する導電性が非常に低くなるため、十分な電気特性が得られなくなる。一方、70nmを越えると有機薄膜の配向性を十分に制御することが困難になる。したがって、例えば $\pi$ 電子共役系を積層する場合、単分子膜と比較すると、より電気特性の優れた膜が得られる。また、この機能性有機薄膜は、分子結晶性を有するものであってもよい。

[0017] 本発明において、基体としては、有機薄膜の用途により適宜選択することができるが、例えば、シリコン、ゲルマニウム等の元素半導体、GaAs、InGaAs、ZnSe等の

化合物半導体等の半導体;いわゆるSOI基板、多層SOI基板、SOS基板等;ガラス、石英ガラス;ポリイミド、PET、PEN、PES、テフロン(登録商標)等の高分子フィルム等の絶縁体;ステンレス鋼(SUS);金、白金、銀、銅、アルミニウム等の金属;チタン、タンタル、タングステン等の高融点金属;高融点金属とのシリサイド、ポリサイド等;シリコン酸化膜(熱酸化膜、低温酸化膜:LTO膜等、高温酸化膜:HTO膜)、シリコン窒化膜、SOG膜、PSG膜、BSG膜、BPSG膜等の絶縁体;PZT、PLZT、強誘電体又は反強誘電体;SiOF系膜、SiOC系膜もしくはCF系膜又は塗布で形成するHSQ(hydrogen silsesquioxane)系膜(無機系)、MSQ(methyl silsesquioxane)系膜、PAE(polyarylene ether)系膜、BCB系膜、ポラス系膜もしくはCF系膜又は多孔質膜等の低誘電体;等の単層又は積層層等が挙げられる。なかでも、水酸基、カルボキシル基等の活性水素を表面に突出させることができる基体又は親水化処理により活性水素を突出させることができる基体が好ましい。なお、親水化処理は、例えば、過酸化水素と濃硫酸との混合溶液中に基体を浸漬すること等によって行うことができる。

以下、本発明の機能性有機薄膜の製造方法について説明する。

[0018] [製造方法(i)の説明]

本発明は別の観点によれば、基体の表面に、第1の官能基が周期的に突出した分子薄膜を形成させる第1の工程と、有機化合物の第2の官能基を、前記分子薄膜の第1の官能基又は第1の官能基を変換した第3の官能基と反応させて、分子薄膜上に有機化合物が結合して周期的に配列してなる有機薄膜を形成させる第2の工程とを含む機能性有機薄膜の製造方法(i)が提供される。ここで、「官能基が周期的に突出した」とは、分子薄膜を構成する分子(ここでは有機シラン化合物)の表面に側鎖として官能基が周期的に配向した状態を意味する。

[0019] つまり、本発明の機能性有機薄膜の製造方法(i)は、先ず、周期的な反応可能部位を構築する第1の工程において、第1の官能基が周期的に突出した構造の自己組織化機能を有する分子薄膜を、基板の表面に形成し、第2の工程において、分子薄膜の第1の官能基又は第1の官能基を別の置換基に変換した第3の官能基のそれぞれと、有機化合物の第2の官能基を反応させて、分子薄膜上に前記有機化合物の主骨格が周期的に配列してなる機能性有機薄膜を形成する。



[0020] 本発明の機能性有機薄膜の製造方法(i)によれば、分子薄膜の突出した官能基と反応する官能基であれば有機材料(有機化合物)を自由に選択することができるので、目的とする機能に応じた有機材料を選択することにより様々な用途の機能性有機薄膜を容易に得ることができる。また、例えば、分子薄膜の形成材料にシラン化合物を用いることによって、基体上に形成された機能性有機薄膜は、ケイ素原子及び酸素原子が網目状構造に形成された分子薄膜のネットワークにしたがって、その上部の有機化合物が周期的に配列するため、高度に結晶化した自己組織化単分子膜を構築することが可能である。ここで、「自己組織化」とは、ファンデルワールス相互作用により、特定の配向処理を行うことなく、材料分子同士が自動的に配向することを意味する一部の有機化合物の特徴である。また、例えば、 $\pi$ 電子共役系分子を含む有機材料を用いれば、基板表面に対して垂直方向に高い導電性を有し、かつ平面方向には分子間の軌道の重なりが効率よく得られるように、分子間相互作用によりスタッキングされた構造の機能性有機薄膜を形成できるため、電氣的に異方性を示す優れた半導体特性が得られる。つまり、ネットワークの上部に有する $\pi$ 電子共役系分子間距離が小さくなるために、ホッピング伝導による分子平面と垂直な方向の導電性が高くなり、かつ、分子軸方向への高い導電性を有する機能性が得られ、導電性材料として、有機薄膜トランジスタ材料のみならず、太陽電池、燃料電池、センサー等に広く応用することが可能となる。また、従来のように反応性の高い有機材料を合成して作成する必要がないため、より汎用性の高い有機材料の使用、及びより汎用性の高い有機薄膜の製造が可能となり、さらに、脱真空プロセスも必要としないため、製造プロセスの簡略化を図ることができる。

[0021] 本発明の製造方法(ii)において、第1の工程で使用する分子薄膜の形成材料としては、分子薄膜を形成したときに表面から周期的に官能基を突出できる材料であることが重要であり、具体的にはシラン化合物を挙げることができる。このシラン化合物としては、構成原子であるケイ素原子及び酸素原子により網目状構造膜部(ネットワーク)を形成する部分と、分子薄膜形成後に2層目として積層する有機化合物と反応させる部分とを有したシラン化合物であれば、特に限定されるものではないが、なかでも、第1の工程にて基体上にケイ素原子及び酸素原子が網目状構造に形成されるネ

ネットワークから周期的に官能基を突出させることを考慮すると、ケイ素原子が、ネットワーク形成するための3つの官能基と、2層目に積層させるための1つの官能基(第1の官能基)を有していることが好ましく、例えば、第1の官能基を有するトリハロゲノシラン、具体的にはビニルトリクロロシラン等、が挙げられる。ここで、第一の官能基としてビニル基を有するものを挙げたが、他の置換基、例えばアミノ基、カルボキシル基、アシル基、ホルミル基、カルボニル基、さらにニトロ基、ニトロソ基、アジド基、酸アジド基、酸塩化物基等であってもかまわない。

ここで、ケイ素原子及び酸素原子からなる網目状構造膜部を形成するための前記3つの官能基としては、加水分解により水酸基を与える基であれば、どのような官能基であってもよく、トリハロゲノシランのハロゲン原子(Cl、F、Br等)以外にも、炭素数1〜4のアルコキシ基等も挙げられる。

このように、分子薄膜の形成材料にシラン化合物を用いることによって、基体上に形成された機能性有機薄膜は、ケイ素原子及び酸素原子が網目状構造に形成された分子薄膜のネットワークにしたがって、その上部の有機化合物が周期的に配列するため、高度に結晶化した自己組織化単分子膜を構築することが可能である。

[0022] このように、分子薄膜の形成材料としてシラン化合物を使用することによって、基体表面に形成された有機薄膜は、下部の分子薄膜のケイ素原子及び酸素原子が網目状構造に形成されるネットワークにしたがって上部の有機化合物が周期的に配列するため、高度に結晶化した自己組織化単分子膜を構築することが可能である。

[0023] また、シラン化合物における2層目と積層させる第1の官能基としては、2層目として反応させる有機化合物の反応部位(第2の官能基)と反応しうる官能基であればどのようなものでもよく、例えばアミノ基、カルボキシル基、アシル基、ホルミル基、カルボニル基、さらにニトロ基、ニトロソ基、アジド基、酸アジド基、酸塩化物基等の種々の官能基が挙げられる。

また、これらの第1の官能基は、任意に、保護基で保護されていてもよい。つまり、これらの第1の官能基は、第2の工程で反応させる有機化合物が有する置換基(第2の官能基)と反応しうるものに限定されるわけではなく、第1の工程と第2の工程の間に何段階かのプロセス(例えば、脱保護等を含む)を経て、第2の工程で反応させる有

機化合物と反応しうる第3の官能基に変換できるものであってもよい。すなわち、本発明の製造方法(i)は、第1の工程と第2の工程の間に、分子薄膜の第1の官能基を、有機化合物の第2の官能基と反応可能な第3の官能基に変換する工程を含むものであってもよい。この置換基変換のプロセスとしては、触媒反応や光変換反応等(例えば、ニッケル触媒存在下でのニトロ基からアミノ基への還元等)あるいは加水分解による脱保護が挙げられる。

- [0024] 本発明の製造方法(i)において、第2の工程で反応させる有機化合物(2層目を形成するための有機化合物)としては、第1の工程で形成した分子薄膜から突出した官能基(前記第1又は第3の官能基)と反応する限り、いかなる化合物でもかまわないが、より導電性の高い有機薄膜を製造することを考慮すると、主骨格が $\pi$ 電子共役系分子により構築された第2の官能基を有する化合物が好ましく、収率や経済性を考慮すると、 $\pi$ 電子共役系分子に含まれる $\pi$ 電子共役系を構成するユニットの数が30個以内であり、かつ各ユニットが直線状に結合してなる化合物であることが特に好ましい。

このような $\pi$ 電子共役系分子を有する機能性有機薄膜は、基板表面に対して垂直方向に高い導電性を有し、かつ平面方向には分子間の軌道の重なりが効率よく得られるように、分子間相互作用によりスタッキングされた構造を形成できるため、電氣的に異方性を示す優れた半導体特性を有する。つまり、ネットワークの上部に有する $\pi$ 電子共役系分子間距離が小さくなるために、ホッピング伝導による分子平面と垂直な方向の導電性が高くなり、かつ、分子軸方向への高い導電性を有する機能性が得られ、導電性材料として、有機薄膜トランジスタ材料のみならず、太陽電池、燃料電池、センサー等に広く応用することが可能となる。

- [0025] [製造方法(ii)の説明]

また本発明によれば、基体上に、ケイ素原子及び酸素原子により形成された網目状構造部を介して、末端に第1の官能基を有する絶縁性分子を結合させる第1の工程と、末端に第2の官能基を有する $\pi$ 電子共役系分子の前記第2の官能基を、前記絶縁性分子の第1の官能基又は第1の官能基を変換した第3の官能基と反応させて、絶縁性分子に前記 $\pi$ 電子共役系分子を結合させる第2の工程とを含む機能性有

機薄膜の製造方法(ii)が提供される。

[0026] 本発明の機能性有機薄膜の製造方法(ii)によれば、自己組織化を利用して、異なる機能を有する単分子膜を積層するため、膜の各々の部分が高度に緻密化された複合膜が得られる。具体的には、基体の表面に結合するケイ素原子及び酸素原子からなる層状の網目状構造部と網目状構造部の(基体とは反対側の)表面に周期的に配列した絶縁性分子からなる層状の絶縁部とから構成された絶縁性単分子膜と、絶縁性単分子膜の各絶縁性分子に結合した $\pi$ 電子共役系分子からなる導電性膜とを積層した構造であり、薄膜の特性を決める要因である有機材料の化学構造と、分子の配向性のような膜の一次構造、さらには、膜界面の整合性のような膜の高次構造とが両立し、電気特性の優れた複合膜となっている。また、絶縁性単分子膜の網目状構造部と絶縁部の境界付近においては、ケイ素原子及び酸素原子がSi-O-Si結合によって網目状構造に結合し、分子間の結合がより強固なものとなる。

また、累積することで複合膜を形成させるため、1層目から突出した官能基と反応する官能基である限り材料の種類を問わないことより、従来のように反応性の高い材料の合成を必要とせず、より汎用性の高い有機薄膜の製造が可能となる。

さらに、脱真空プロセスも必要としないため、製造プロセスの簡略化が可能となり、累積膜同士が化学結合を有しているため、膜はがれ等の膜の劣化が起こりにくく、電気特性の優れた機能性有機薄膜を形成することができる。

また、より多くの化合物に適用可能であり、薄膜の特性を決める要因である有機材料の化学構造と、分子の配向性のような膜の一次構造、さらには、膜界面の整合性のような膜の高次構造とが両立した複合膜を作製することができる。

[0027] 本発明の製造方法(ii)において、第1の工程で使用する絶縁性単分子膜を形成する材料としては、例えば基体と平行方向の導電率が $10^{-10}\text{S/cm}$ 以下の材料であればどのような化合物であってもかまわないが、自己組織化単分子膜を形成させることを考慮すると、絶縁性の機能を有する有機残基を含む有機シラン化合物を用いることが好ましい。絶縁性の機能を有する有機残基としては、例えばアルキル基、オキシメチレン基等、 $\pi$ 電子共役系の広がりをもたない官能基が挙げられるが、高度に配向した単分子膜を形成させることを考慮すると、末端に官能基を有する炭素数12〜30

の直鎖アルキル基を有する有機シラン化合物を用いることが特に好ましい。なお、炭素数が12より少ないと成膜後の分子間相互作用が低いために、自己組織化を利用する方法により高度に配向した有機薄膜が形成されにくくなる。一方、炭素数が30を越える場合は、鎖長が長いために、分子鎖同士の絡み合いが発生し、配向をそがいするために、高度に配向した有機薄膜が形成されにくくなる。

ここで、絶縁性単分子膜の絶縁性分子の末端に含まれる官能基(第1の官能基)、あるいは、絶縁性単分子膜に累積させる導電性膜を構成する $\pi$ 電子共役系分子に含まれる官能基(第2の官能基)としては、例えばアミノ基、カルボキシル基、アシル基、ホルミル基、カルボニル基、さらにニトロ基、ニトロソ基、アジド基、酸アジド基、酸塩化物基等の種々の官能基が挙げられる。

[0028] 具体的に、絶縁性単分子膜を形成する有機シラン化合物としては、分子中にトリハロゲンシランを含む有機化合物、例えばアミノオクタデシルトリクロロシラン、ヒドロキシルオクタデシルトリクロロシラン、ヒドロキシルドデシルトリクロロシラン、アミノドデシルトリクロロシラン等が挙げられる。

このような有機シラン化合物を使用することによって、基体表面に形成された絶縁性単分子膜は、Si-O-Si結合を有する下層の網目状構造部のネットワークにしたがって上層に絶縁性分子が周期的に配列して絶縁部を形成するため、高度に結晶化した自己組織化単分子膜を構築することが可能である。

[0029] また、本発明の製造方法(ii)において、絶縁性単分子膜を構成する絶縁性分子の末端に含まれる前記第1の官能基は、任意に、保護基で保護されていてもよい。つまり、第1の官能基は、絶縁性単分子膜に累積させる $\pi$ 電子共役系分子(導電性分子)が有する第2の官能基と反応しうるものに限定されるわけではなく、累積させる前に何段階かのプロセス(例えば、脱保護等を含む)を経て、第1の官能基を、第2の工程で累積させる $\pi$ 電子共役系分子の第2の官能基と反応しうる第3の官能基に変換できるものであってもよい。すなわち、本発明の機能性有機薄膜の製造方法は、第1の工程と第2の工程の間に、絶縁性単分子膜の第1の官能基を、 $\pi$ 電子共役系分子の第2の官能基と反応可能な第3の官能基に変換する工程を含むものであってもよい。この置換基変換のプロセスとしては、触媒反応や光変換反応等(例えば、ニッケル触

媒存在下でのニトロ基からアミノ基への還元等)あるいは加水分解による脱保護が挙げられる。

[0030] 本発明の製造方法(ii)において、第2の工程で、絶縁性単分子膜上に化学結合を介して成膜される導電性膜の形成材料としては、絶縁性分子の第1の官能基又は第1の官能基を変換した第3の官能基と反応する第2の官能基を有する限り、いかなる化合物でもかまわないが、より導電性の高い有機薄膜を製造することを考慮すると、複数の $\pi$ 電子共役系分子ユニットを主骨格に有した有機化合物が好ましく、収率や経済性を考慮するとそれらのユニットが直線状に30ユニット以内で結合されていることがさらに好ましい。

[0031] [2層目を形成するための有機化合物の説明]

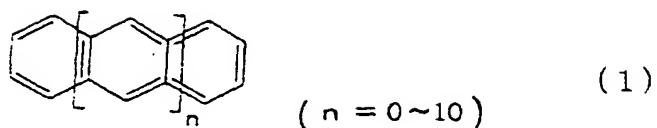
本発明の製造方法(i)及び(ii)において、2層目を形成するための有機化合物としては、例えば、芳香族炭化水素、縮合多環式炭化水素、単環式複素環、縮合複素環、アルケン、アルカジエン、アルカトリエン、からなる群から選択される1つの化合物又はこれらの化合物の2以上が結合した化合物が挙げられる。

具体的には、2層目を形成するための有機化合物としては、その $\pi$ 電子共役系分子に含まれる $\pi$ 電子共役系を構成するユニットが、ベンゼン環の数2〜12のアセン骨格、あるいは、その $\pi$ 電子共役系分子に含まれる $\pi$ 電子共役系を構成するユニットが、ヘテロ原子としてSi, Ge, Sn, P, Se, Te, Ti又はZrが含まれる単環の複素環化合物のユニットを少なくとも1つ以上含み、さらに、単環の芳香族炭化水素及び単環の複素環化合物に由来する基から選択されるユニットが1〜9個結合した $\pi$ 電子共役系の有機残基であるようにすることもできる。

芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、シメン、スチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。なかでも、ベンゼンが好ましい。

縮合多環式炭化水素としては、アセン骨格(下記構造式1)を含む炭化水素化合物、アセナフテン骨格(下記構造式2)を含む炭化水素化合物、ペリレン骨格(下記構造式3)を含む炭化水素化合物、インデン、アズレン、フルオレン、アセナフチレン、ビフェニレン、ピレン、ペンタレン、フェナレン等が挙げられる。

[0032] [化1]



[0033] ここで、本発明において、アセン骨格とは、2個以上のベンゼン環が直線状に縮合している炭化水素に限らず、3個以上のベンゼン環が非直線状に縮合している炭化水素をも包含する。本発明において、アセン骨格を含む直線状の炭化水素はベンゼン環の数が2〜12個であり、合成の工程数や生成物の収率を考慮すると、ベンゼン環の数が2〜9であるナフタレン、アントラセン、ナфтаセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、オクタセン、ノナセンが特に好ましい。また、アセン骨格を含む非直線状の炭化水素としてはフェナントレン、クリセン、ピセン、ペンタフェン、ヘキサフェン、ヘプタフェン、ベンゾアントラセン、ジベンゾフェナントレン、アントラナフタセン等が挙げられる。

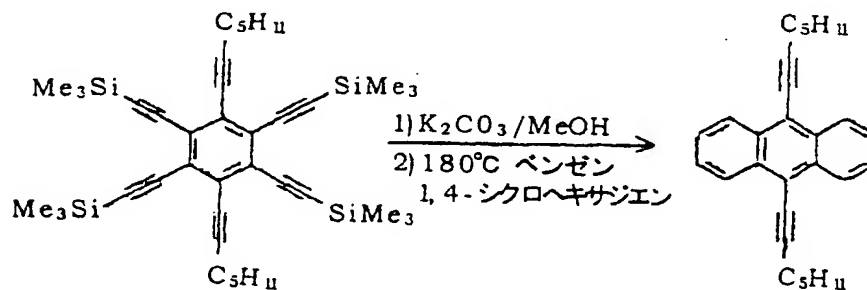
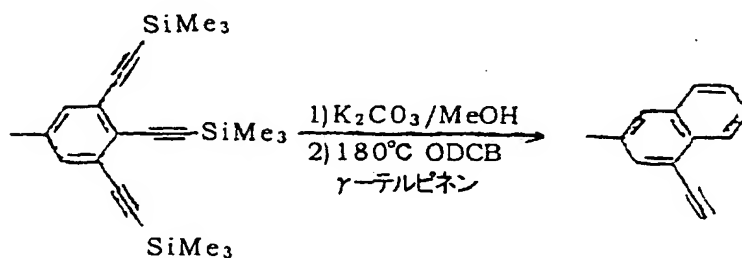
[0034] 式(1)のアセン骨格の具体的な合成方法を下記する。なお、これらの合成方法は一例であり、他にも公知の合成方法が適用できる。

アセン骨格の合成方法としては、例えば(1)原料化合物の所定位置の2つの炭素原子に結合する水素原子をエチニル基で置換した後に、エチニル基同士を閉環反応させ工程を繰り返す方法、(2)原料化合物の所定位置の炭素原子に結合する水

素原子をトリフラート基で置換し、フラン又はその誘導体と反応させ、続いて酸化させる工程を繰り返す方法等が挙げられる。これらの方法を用いたアセン骨格の合成法の一例を以下に示す。

[0035] 方法(1)

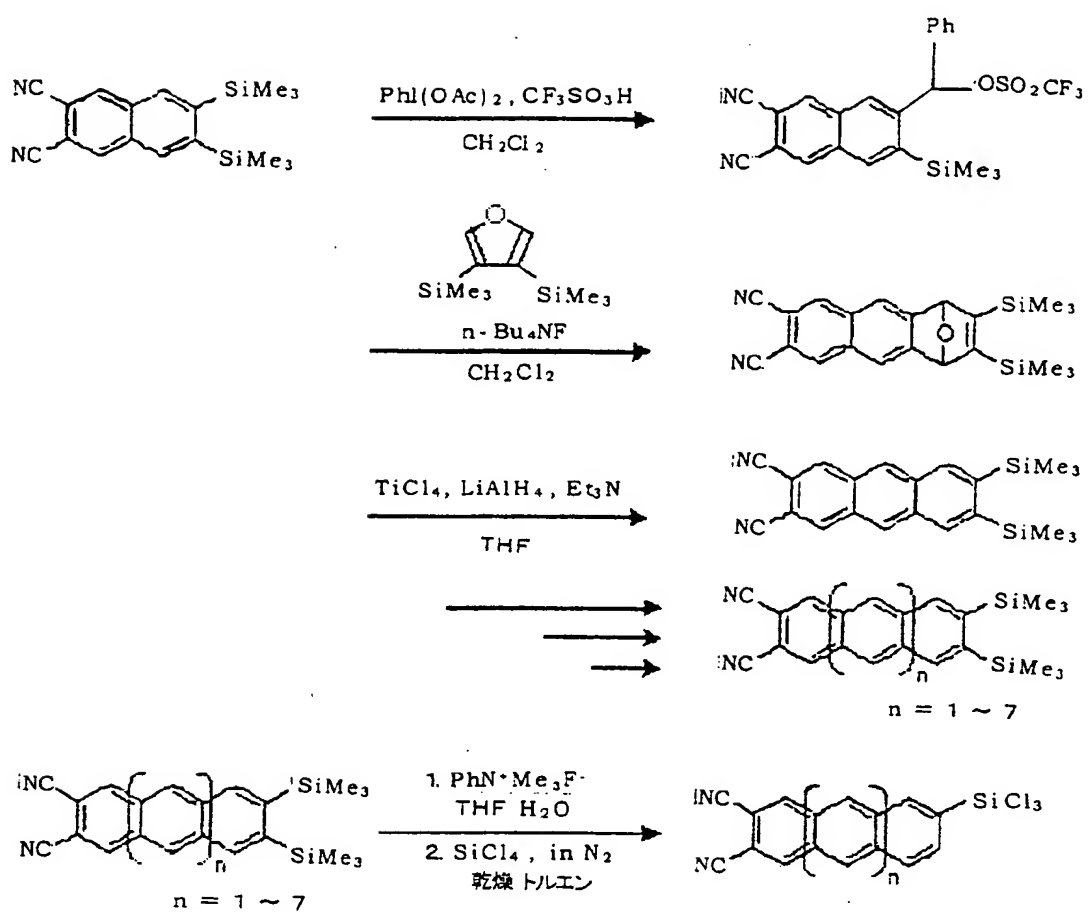
[化2]



[0036] 方法(2)

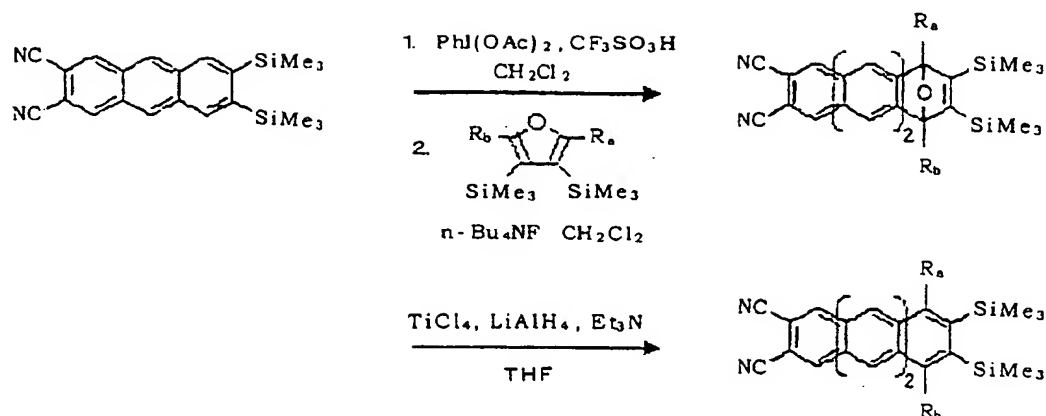
[化3]





[0037] また、上記方法(2)では、アセン骨格のベンゼン環を一つずつ増やす方法であるため、例えば原料化合物の所定部分に反応性の小さな官能基あるいは保護基が含まれていても同様に有機ケイ素化合物を合成できる。この場合の例を以下に示す。

[0038] [化4]

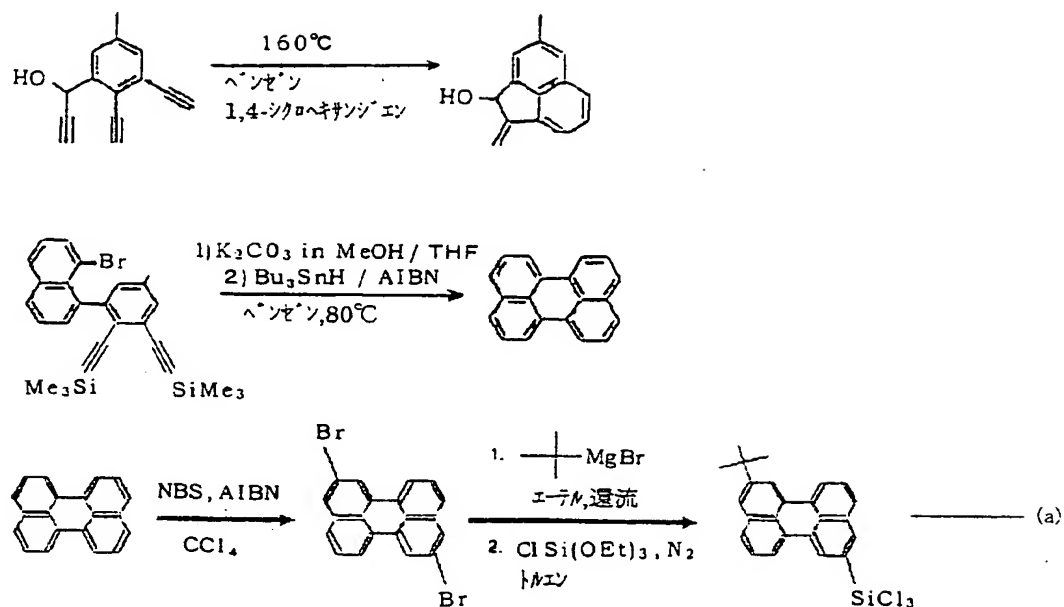


[0039] なお、 $\text{R}_a$ 、 $\text{R}_b$ は、炭化水素基やエーテル基等の反応性の小さな官能基あるいは保護基であることが好ましい。

また、上記方法(2)の反応式中、2つのアセトニトリル基及びトリメチルシリル基を有する出発化合物を、これら基が全てトリメチルシリル基である化合物に変更してもよい。また、上記反応式中、フラン誘導体を使用した反応後、反応物をヨウ化リチウム及びDBU(1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセ-7-エン)下で、還流させることで、出発化合物よりベンゼン環数が1つ多く、かつヒドロキシル基が2つ置換した化合物を得ることができる。更に、この化合物のヒドロキシル基を公知の方法でブロモ化し、ブロモ基をグリニヤール反応に付せば、ブロモ基の位置に疎水基を導入することができる。

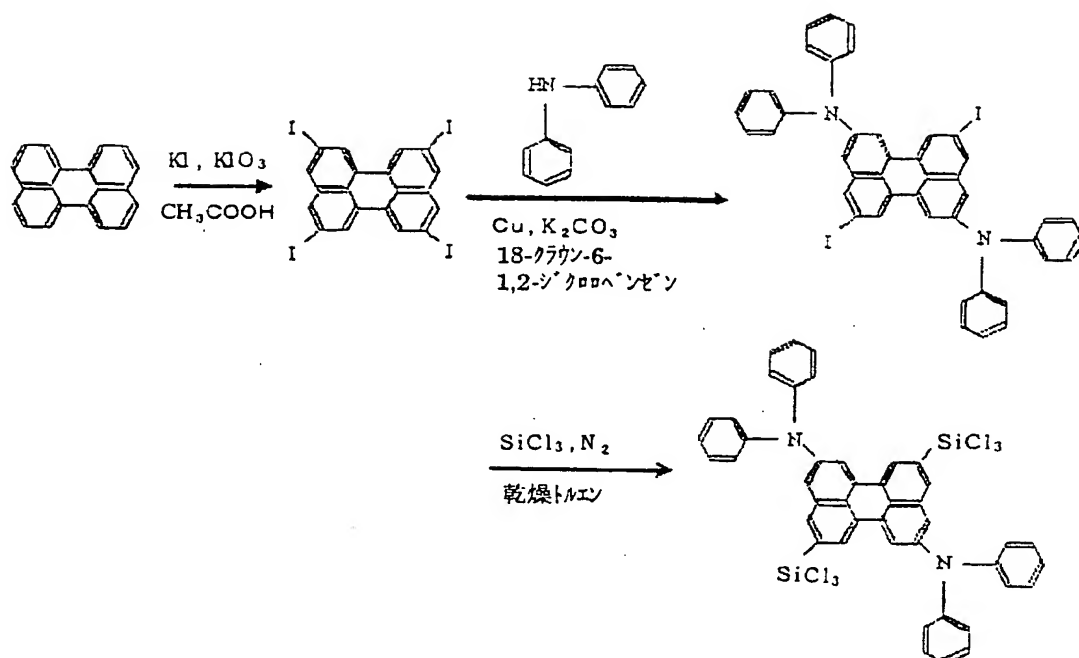
アセナフテン骨格及びペリレン骨格も、上記方法(1)のアセン骨格の製法に準じて合成できる。製法の一例を下記する。

[0040] [化5]



[0041] また、側鎖として、窒素原子が2個の芳香族環基で置換された2級アミノ基をペリレン骨格に挿入する手法としては、あらかじめ側鎖の挿入部分をハロゲン化させた後に、金属触媒存在下で上記2級アミノ基をカップリングさせる手法が挙げられる。例えば上記ペリレン分子の場合、例えば以下の手法により2級アミノ基を挿入できる。

[0042] [化6]



[0043] また、上記合成例で使用した原料は、汎用の試薬であり、試薬メーカーより入手、利用できる。例えばテトラセンは東京化成より純度97%以上で入手できる。また、ペリレンは例えばキシダ化学より純度99%で入手できる。このようにして得られる有機ケイ素化合物は、公知の手段、例えば転溶、濃縮、溶媒抽出、分留、結晶化、再結晶、クロマトグラフィー等により反応溶液から単離、精製できる。

また、本発明の有機ケイ素化合物は、アセン骨格、アセナフテン骨格又はペリレン骨格に疎水基及び親水基(シリル基)が結合しているため、有機ケイ素化合物の薄膜を親水性の基板上に形成する場合、基板の親水基と化合物の親水基が結合しやすくなり、薄膜の基板への吸着性を高めることができる。すなわち、 $\pi$ 電子共役系分子を含む有機ケイ素化合物と親水性の基板との反応部位であるシリル基以外の部分の親油性もしくは疎水性を高めることによって、基板との反応性を向上させるという効果を有する。更に、疎水基を有することで、有機ケイ素化合物の非水系溶液への溶解性を向上させることもできるので、溶液プロセスに容易に適用できる。

[0044] 単環式複素環としては、S, N, O, Si, Ge, Se, Te, P, Sn, Ti又はZr原子がヘテロ原子として含まれ、かつ、5員環〜12員環が好ましく、より好ましくは、5員環あるい

は6員環である。S, N又はO原子がヘテロ原子として含まれる化合物としては、例えば、フランのような酸素原子含有化合物、ピロール、ピリジン、ピリミジン、ピロリン、イミダゾリン、ピラゾリン等の窒素原子含有化合物、チオフェンのような硫黄原子含有化合物、オキサゾール、イソキサゾール等の窒素及び酸素原子含有化合物、チアゾール、イソチアゾール等の硫黄及び窒素原子含有化合物等が挙げられ、なかでも、チオフェンが特に好ましい。また、Si, Ge, Se, Te, P, Sn, Ti又はZr原子がヘテロ原子として含まれる化合物としては、具体的には例えば5員環のユニットとしては以下の構造ユニットが挙げられる。

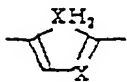
[0045] [化7]



( X: Si, Ge )



( X: Si, Ge )



( X: Si, Ge )



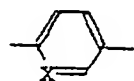
( X: Si, Ge )



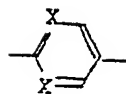
( X: Se, Te )

[0046] また、6員環としては以下の構造ユニットが含まれる。

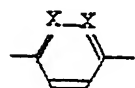
[0047] [化8]



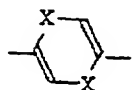
(X: Si, Ge)



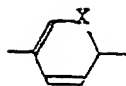
(X: Si, Ge)



(X: Si, Ge)



(X: Se, Te)



(X: Se, Te)

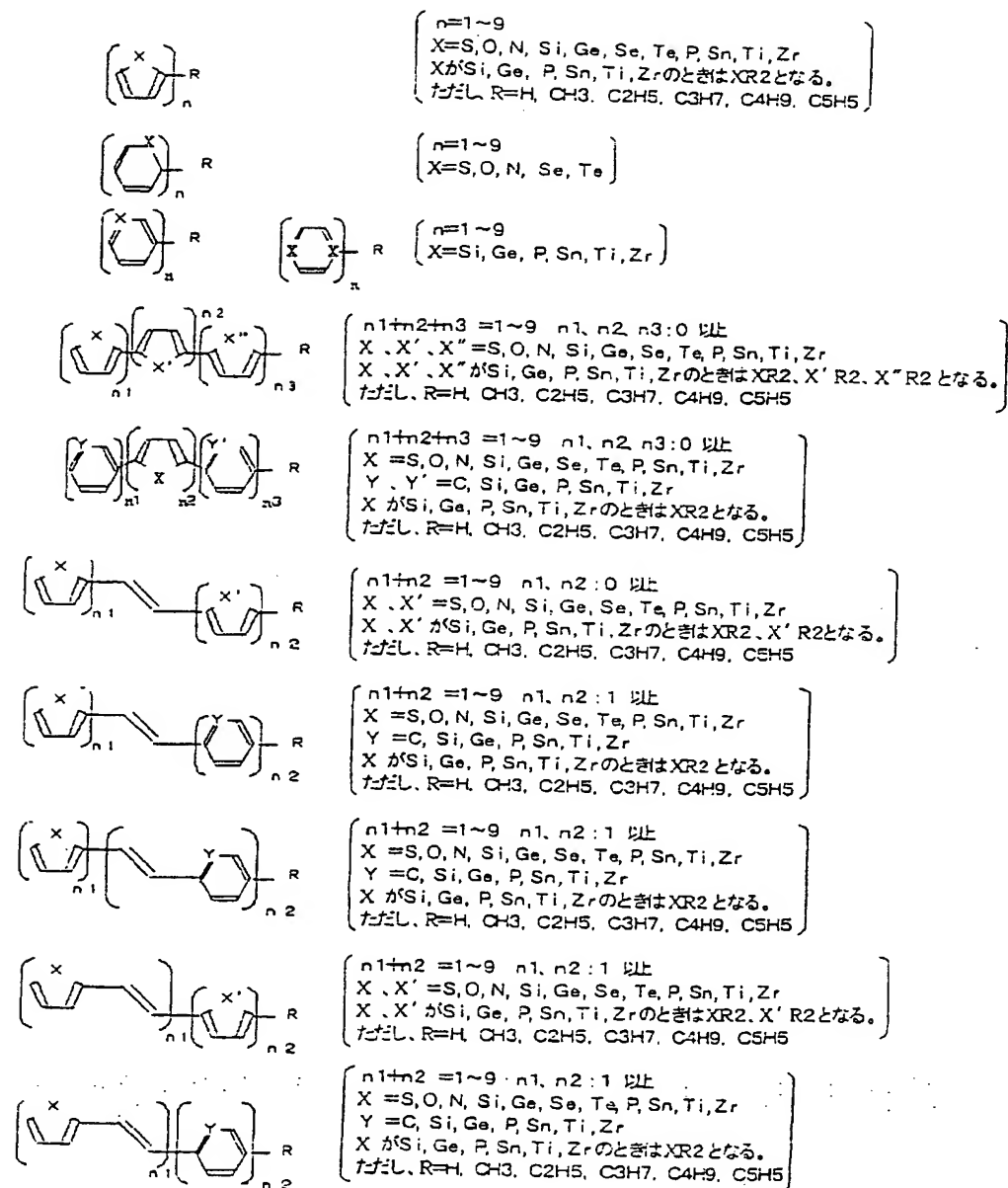
[0048] これらの複素環化合物ユニットは同様のユニットあるいは異なるユニット間に直接あるいは間接の結合を有し、かつ、全体として、1〜30個結合して $\pi$ 電子共役系の有機残基となる。さらに、上記ユニットは、収率、経済性、量産化を考慮すると、1〜9個結合していることがより好ましい。さらに、上記複素環化合物ユニットは、芳香族炭化水素化合物のユニットと直接あるいは間接に結合を有していてもかまわない。芳香族炭化水素化合物のユニットとしては上記の縮合多環式炭化水素と同様である。

これら複素環化合物ユニットは、複数個、分岐状に結合していてもよいが、直線状に結合していることが好ましい。また、有機残基は、同じユニットが結合していてもよいし、すべて異なるユニットが結合していてもよいし、複数種類のユニットが規則的に又はランダムな順序で結合していてもよい。また、結合の位置は、ユニットの構成分子が5員環の場合には、2, 5-位、3, 4-位、2, 3-位、2, 4-位等のいずれでもよいが、なかでも、2, 5-位が好ましい。また、Si, Ge, Se, Te, P, Sn, Ti又はZr原子がヘテロ原子として含まれる単環の複素環化合物が、5員環であるときは、上記以外に、1, 1-位であってもかまわない。6員環の場合には、1, 4-位、1, 2-位、1, 3-位等のいずれでもよいが、なかでも、1, 4-位が好ましい。

さらに、複素環化合物ユニット間には、ビニレン基が位置していてもよい。ビニレン基を与える炭化水素としては、アルケン、アルカジエン、アルカトリエン等が挙げられる。アルケンとしては、炭素数2〜4の化合物、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられる。なかでも、エチレンが好ましい。アルカジエンとしては、炭素数4〜6の化合物、ブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン等が挙げられる。アルカトリエンとしては、炭素数6〜8の化合物、例えば、ヘキサトリエン、ヘプタトリエン、オクタトリエン等が挙げられる。

以上より、単環の複素環化合物を含む $\pi$ 電子共役系分子としては例えば以下の化合物が挙げられる。なお、Rは第1の工程で形成した分子薄膜から突出した官能基と反応する限りいかなる官能基であってもよい。

[0049] [化9]



[0050] 縮合複素環としては、インドール、イソインドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドリジン、クロメン、キノリン、イソキノリン、プリン、インダゾール、キナゾリン、シンノリン、キノキサリン、フタラジン等が挙げられる。

アルケンとしては、炭素数2～4の化合物、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられる。なかでも、エチレンが好ましい。アルカジエンとしては、炭素数4～6の化合物、ブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン等が挙げられる。



アルカトリエンとしては、炭素数6-8の化合物、例えば、ヘキサトリエン、ヘプタトリエン、オクタトリエン等が挙げられる。

これらの化合物中で、 $\pi$ 電子共役系分子を主骨格とする有機化合物として好ましいものは、3個-10個のベンゼン環あるいはチオフェン環が直鎖状に結合されてなる化合物である。

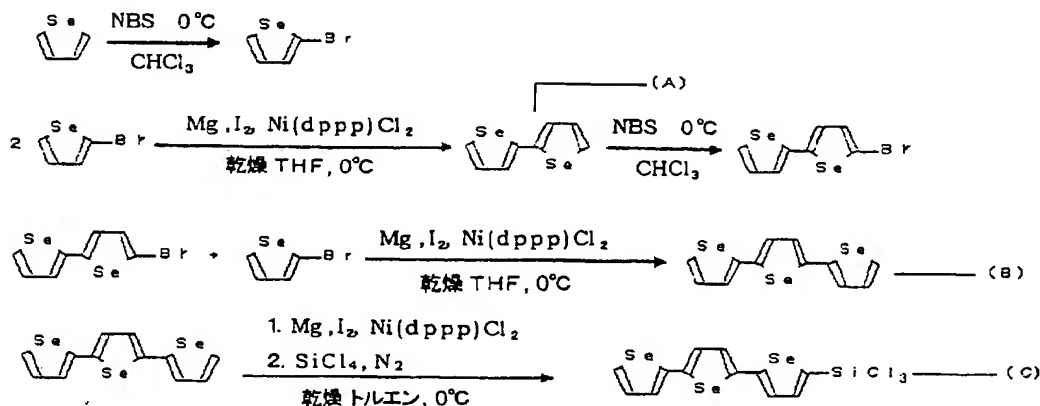
以上、第2の工程で結合させる有機化合物について説明したが、第2の工程で用いる有機化合物は、基体の表面に周期的に突出した第1の官能基と反応する官能基を有するのであれば、上記のいずれの化合物を積層させてもかまわない。

[0051] 以下に、単環の複素環化合物に由来するユニットから構成される有機残基の前駆体の合成例及び、前駆体からの有機シラン化合物の合成例を示す。

セレンofen環に由来するユニットから構成される5員環の前駆体の合成方法としては、Polymer、2003年、44巻、5597-5603頁の報告がなされており、本発明においても、前記報告での製造方法に基づいて合成を行うことができる。また、シロール環に由来するユニットから構成される前駆体の合成方法としては、Journal of Organometallic Chemistry、2002年、653巻、223-228頁、Journal of Organometallic Chemistry、1998年、559巻、73-80頁、Coordination Chemistry Reviews、2003年、244巻、1-44頁の報告がなされており、本発明においても、前記報告での製造方法に基づいて合成を行った。まず、セレンofen(シロール)の反応部位をハロゲン化させた後に、グリニヤール反応を利用する方法が有効である。この方法を使用すれば、セレンofen環(シロール環)の数を制御した前駆体を合成することができる。また、グリニヤール試薬を適用する方法以外にも、適当な金属触媒(Cu、Al、Zn、Zr、Sn等)を利用したカップリングによっても合成することができる。セレンofenの上記反応を利用して、セレンofen環(シロール環)の数を増加させることができる。上記前駆体は、その合成に使用した原料と同じく、末端をハロゲン化させることができる。そのため、前駆体をハロゲン化させた後、例えばSiCl<sub>4</sub>と反応させることによって、末端にシリル基を有し、かつセレンofen(シロール)に由来するユニットのみからなる有機残基を備えたケイ素化合物(単純セレンofen又は単純シロール化合物)を得ることができる。

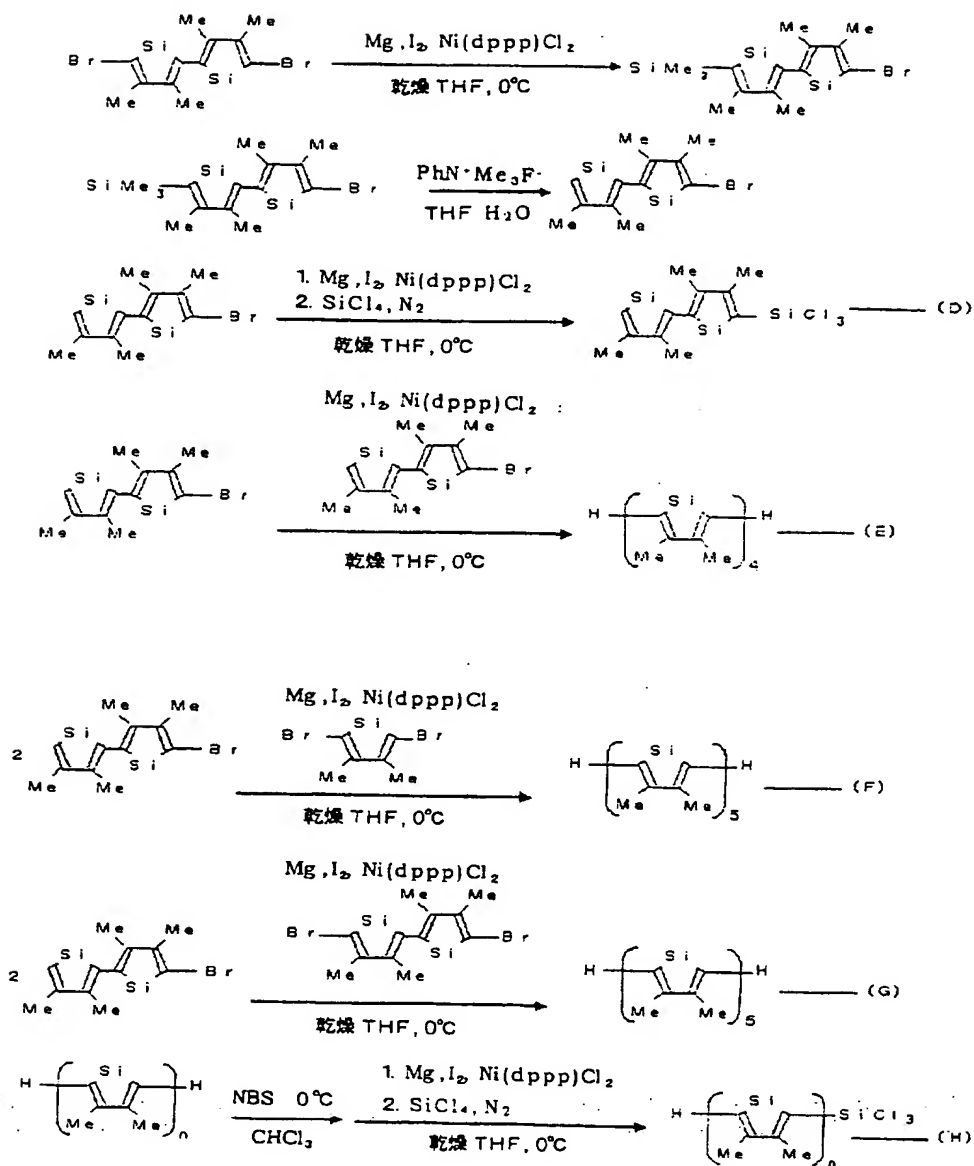
一例として、セレンフェンのみからなる有機残基の前駆体の合成方法と、前駆体のシリル化の方法の一例を以下の(A)～(C)に示す。なお、下記セレンフェン環のみからなる前駆体の合成例では、セレンフェンの1量体から2あるいは3量体への反応のみを示した。しかし、この手法によりセレンフェン環数を一つずつ増やすことも可能であるため、4量体異常についても同様の反応をさせることによって形成することができる。

[0052] [化10]



[0053] また、一例として、シロールのみからなる有機残基の前駆体の合成方法と、前駆体のシリル化の方法の一例を以下の(D)～(H)に示す。なお、下記シロール環のみからなる前駆体の合成例では、シロールの1量体から2あるいは4～6量体への反応のみを示した。しかし、この手法においても、シロール環の数を一つずつ増やすことも可能であるため、3量体あるいは7量体以上についても同様の反応をさせることによって形成することができる。

[0054] [化11]



[0055] なお、同様の手法を用いれば、Ge, Te, P, Sn, Ti又はZr原子をヘテロ原子として有する5員環の複素環化合物を1-10ユニット含む有機シラン化合物を合成することができる。

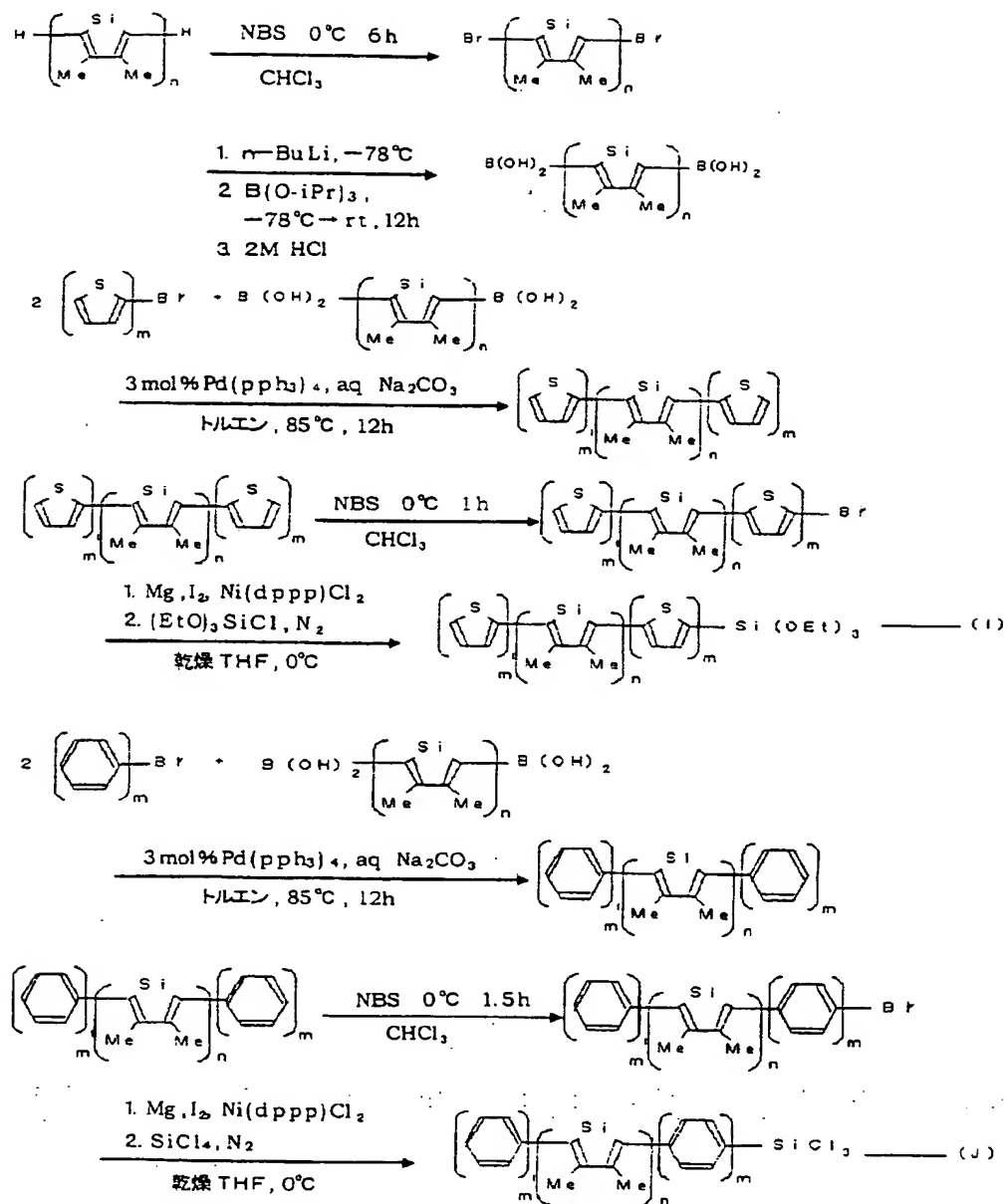
Si, Ge, Se, Te, P, Sn, Ti又はZr原子をヘテロ原子として含む単環の複素環化合物由来のユニットと、チオフェンあるいはベンゼン由来のユニットがそれぞれ結合した単位を直接結合することにより、ブロック型の有機残基の前駆体を得る方法としては、例えば、Suzukiカップリングを使用する方法、あるいはグリニヤール反応を使用

する方法がある。なお、前駆体を $\text{SiCl}_4$ や $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ と反応させれば、目的のケイ素化合物を得ることができる。一例として、シロール環を有する化合物の両末端にチオフェンあるいはベンゼン由来のユニットがそれぞれ結合する有機シラン化合物の合成方法としては、まず、シロール環を有する化合物に $n\text{-BuLi}$ 、 $\text{B}(\text{O-}i\text{Pr})_3$ を付与することによって脱ブロモ化及びホウ素化させる。このときの溶媒は、エーテルが好ましい。また、ホウ素化させる場合の反応は、2段階であり、初期は反応を安定化させるために、1段階目は $-78^\circ\text{C}$ で行い、2段階目は $-78^\circ\text{C}$ から室温に徐々に温度を上昇させることが好ましい。続いて、末端にハロゲン基(例えば、ブロモ基)を有する単純ベンゼン系化合物あるいは単純チオフェン系化合物と上記のホウ素化された化合物を、例えばトルエン溶媒中に展開させ、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の存在下、 $85^\circ\text{C}$ の反応温度にて、反応を完全に進行させれば、カップリングを起こさせることが可能である。結果的に、ブロック型化合物の末端にシリル基を有するケイ素化合物を合成することができる。

このような反応を用いたケイ素化合物(I)及び(J)の合成ルートの一例を以下に示す。なお、Ge, Se, Te, P, Sn, Ti又はZr原子をヘテロ原子として含む化合物についても、2, 5-位の反応性はシロールと同様であり、したがって、同様の合成方法により、Ge, Se, Te, P, Sn, Ti又はZr原子をヘテロ原子として含む化合物と、チオフェンあるいはベンゼン由来のユニットがそれぞれ結合した単位を直接結合する有機シラン化合物を合成することができる。

また、チオフェンあるいはベンゼン由来のユニット部分が、前記Si, Ge, Se, Te, P, Sn, Ti又はZr原子をヘテロ原子として含む複素環化合物に由来するユニットであってもかまわない。

[0056] [化12]



[0057] いずれの化合物についても、所定の位置に側鎖(例えばアルキル基)を有する原料を用いることもできる。すなわち、例えば、原料として2-オクタデシルセレンフェンを用いれば、上記の合成ルートにより前駆体(B)として2-オクタデシルターセレンフェンを得ることができる。したがって、ケイ素化合物(C)として、2-オクタデシルターセレンフェントリクロロシランを得ることができる。同様に、所定の位置にあらかじめ側鎖を有する原料を用いれば、上記(A)～(J)のいずれの化合物でかつ、側鎖を有する化合物

を得ることができる。

[0058] 本発明の製造方法(i)において、基体と1層目のシラン化合物との反応である第1の工程、及び基体上に形成した分子薄膜上に2層目を反応させる第2の工程の反応温度は、例えば、 $-100-150^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $-20-100^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間はどちらも、例えば、0.1-48時間程度である。第1、第2の工程の反応は、通常、反応に悪影響のない有機溶媒中で行われる。反応に悪影響のない有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)などのエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられ、これらは単独で又は混合液として用いることができる。なかでも、ジエチルエーテル、THFが好適である。反応は、任意に触媒を用いてもよい。触媒としては、白金触媒、パラジウム触媒、ニッケル触媒等、この種の反応の触媒として公知のものをを用いることができる。

また、第2の工程で反応させる有機化合物に含まれる第2の官能基としては、基体上に形成した分子薄膜の突出状の官能基(第1又は第3の官能基)と反応するものであれば特に限定されず、分子薄膜の場合と同様の各種の官能基を選択することができる。

[0059] 本発明の製造方法(ii)において、基体と絶縁性単分子膜を形成する有機シラン化合物との反応である第1の工程、及び基体上に形成した絶縁性単分子膜上に $\pi$ 電子共役系分子を反応させる第2の工程の反応温度は、例えば、 $-100-150^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $-20-100^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間はどちらも、例えば、0.1-48時間程度である第1、第2の工程の反応は、通常、反応に悪影響のない有機溶媒中で行われる。反応に悪影響のない有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)などのエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられ、これらは単独で又は混合液として用いることができる。なかでも、ジエチルエーテル、THFが好適である。反応は、任意に触媒を用いてもよい。触媒としては、白金触媒、パラジウム触媒、ニッケル触媒等、この種の反応の触媒として公知のものをを用いることができる。

[0060] 本発明は別の観点によれば、基板の表面に、直接に又は間接に形成された機能性有機薄膜と、前記基板の表面に、間接に又は直接に形成されたゲート電極と、前記機能性有機薄膜の一表面側又は他表面側に形成されたソース電極・ドレイン電極と、前記ゲート電極と前記ソース電極・ドレイン電極との間に形成されたゲート絶縁膜とを備え、前記機能性有機薄膜は、基体上に形成されるケイ素原子及び酸素原子からなる網目状構造部に、 $\pi$ 電子共役系分子が、絶縁性分子を介して結合してなる有機薄膜トランジスタを提供することができる。

[0061] 本発明はさらに別の観点によれば、基板の表面に、直接に又は間接に機能性有機薄膜を形成する工程(A)と、前記基板の表面に、間接に又は直接にゲート電極を形成する工程(B)と、前記機能性有機薄膜の一表面側又は他表面側にソース電極・ドレイン電極を形成する工程(C)と、前記ゲート電極と前記ソース電極・ドレイン電極との間にゲート絶縁膜を形成する工程(D)とを備え、前記工程(A)は、基体上に、ケイ素原子及び酸素原子により形成された網目状構造部を介して、末端に第1の官能基を有する絶縁性分子を結合させる第1の工程と、末端に第2の官能基を有する $\pi$ 電子共役系分子の前記第2の官能基を、前記絶縁性分子の第1の官能基又は第1の官能基を変換した第3の官能基と反応させて、絶縁性分子に前記 $\pi$ 電子共役系分子を結合させる第2の工程とを含む有機薄膜トランジスタの製造方法を提供することができる。

ここで、「機能性有機薄膜の一表面」とは、基板の表面と同じ方向に向いた面を意味し、「機能性有機薄膜の他表面」とは、基板の表面と反対側の方向に向いた面(裏面)を意味する。

なお、上記工程(A)(B)(C)(D)はこの順序に限定されるものではなく、得ようとする形態のトランジスタ構造に応じて工程順序を自由に組み変えることができる。

[0062] 本発明の有機薄膜トランジスタ及びその製造方法によれば、有機半導体層である機能性有機薄膜を構築する1層目の構造が分子レベルの周期構造を有しており、その上に2層目が積層されることが特徴である。したがって、 $\pi$ 電子共役系分子のみで構築される有機薄膜とは異なり、 $\pi$ 電子間の反発の影響が小さくなるために、より密にパッキングした構造となり、移動度、オンオフ比ともに良好な性能を有する有機薄

膜トランジスタを構築することが可能である。

[0063] 本発明の有機薄膜トランジスタは、スタガ型、逆スタガ型又はこれらの変形等の種々の形態を採ることができる。例えば、スタガ型の場合には、基板上に機能性有機薄膜を形成し、その上にゲート絶縁膜を介してゲート電極を配置し、ゲート電極の両側であって、ゲート電極とは分離され、機能性有機薄膜に接触したソース電極・ドレイン電極を配置する形態が挙げられる。また、基板上にゲート電極を形成し、ゲート電極上に、ゲート絶縁膜を介して機能性有機薄膜を形成し、この有機薄膜上にゲート電極とはオーバーラップしないように有機薄膜に接触するソース電極・ドレイン電極を配置する形態であってもよい。あるいは、基板上にゲート電極を形成し、ゲート電極上にゲート絶縁膜を形成し、ゲート絶縁膜上にゲート電極とはオーバーラップしない位置にソース電極・ドレイン電極を形成し、基板上のソース電極とドレイン電極の間に機能性有機薄膜を形成する形態であってもよい。

[0064] 基板としては、本発明の機能性有機薄膜を作製する際に使用する上述の基体と同様のものを用いることができる。

ゲート絶縁膜としては、通常、トランジスタに使用される絶縁膜、例えば、シリコン酸化膜(熱酸化膜、低温酸化膜:LTO膜等、高温酸化膜:HTO膜)、シリコン窒化膜、SOG膜、PSG膜、BSG膜、BPSG膜等の絶縁体;PZT、PLZT、強誘電体又は反強誘電体;SiOF系膜、SiOC系膜もしくはCF系膜又は塗布で形成するHSQ(hydrogen silsesquioxane)系膜(無機系)、MSQ(methyl silsesquioxane)系膜、PAE(polyarylene ether)系膜、BCB系膜、ポラス系膜もしくはCF系膜又は多孔質膜等の低誘電体等により形成することができる。このゲート絶縁膜の膜厚は、特に限定されるものではなく、通常トランジスタに使用される膜厚に適宜調整することができる。

また、ゲート電極、ソース電極・ドレイン電極としては、通常、トランジスタ等に使用される導電材料により形成することができる。例えば、金、白金、銀、銅、アルミニウム等の金属;チタン、タンタル、タングステン等の高融点金属;高融点金属とのシリサイド、ポリサイド等;等の単層又は積層層等が挙げられる。これらゲート電極、ソース電極・ドレイン電極の膜厚は、特に限定されるものではなく、通常トランジスタに使用される膜厚に適宜調整することができる。



[0065] 本発明の有機薄膜トランジスタは、種々の用途、例えば、メモリ、論理素子又は論理回路等の半導体装置として、パーソナルコンピュータ、ノート、ラップトップ、パーソナル・アシスタント／発信機、ミニコンピュータ、ワークステーション、メインフレーム、マルチプロセッサ・コンピュータ又は他のすべての型のコンピュータシステム等のデータ処理システム；CPU、メモリ、データ記憶装置等のデータ処理システムを構成する電子部品；電話、PHS、モデム、ルータ等の通信機器；ディスプレイパネル、プロジェクタ等の画像表示機器；プリンタ、スキャナ、複写機等の事務機器；センサ；ビデオカメラ、デジタルカメラ等の撮像機器；ゲーム機、音楽プレーヤ等の娯楽機器；携帯情報端末、時計、電子辞書等の情報機器；カーナビゲーションシステム、カーオーディオ等の車載機器；動画、静止画、音楽等の情報を記録、再生するためのAV機器；洗濯機、電子レンジ、冷蔵庫、炊飯器、食器洗い機、掃除機、エアコン等の電化製品；マッサージ器、体重計、血圧計等の健康管理機器；ICカード、メモリカード等の携帯型記憶装置等の電子機器への幅広い応用が可能である。

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。なお、本発明は実施の形態に限定されるものではない。

[0066] [実施の形態1]:分子薄膜の形成+ $\pi$ 電子共役系分子薄膜の積層

本実施の形態1は、基板上に密着した有機薄膜を規則正しく形成するためにO-Si-Oのネットワークを形成し、Siから突出した官能基と $\pi$ 電子共役系分子を形成して機能性有機薄膜を得る製造方法とその膜に関する。

図1は本発明の機能性有機薄膜の製造方法(i)を分子レベルで示した模式図であって、図1(a)は第1の工程を表し、図1(b)は第2の工程を表し、図1(c)は基板上に形成された機能性有機薄膜を表している。

[0067] 図1(c)に示すように、本発明は、所望の基体、例えば基板1の表面に、所望の機能をもたせた機能性有機薄膜5であり、この機能性有機薄膜5は、基体1の表面と結合した1層目の網目状構造膜部3aと、網目状構造膜部3aの表面に周期的に配列した2層目の有機膜部4bとからなる。

[0068] この本発明の機能性有機薄膜の製造方法は、先ず、図1(a)に示すように、第1の工程において、基板1(例えば石英)に、例えばシラン化合物2を化学吸着法によっ

て反応させる。反応後は、図1(b)に示すように、ケイ素原子及び酸素原子が基体1の表面に網目状に結合し、かつ官能基R1が周期的に突出した自己組織化機能を有する分子薄膜3が形成される。続いて、第2の工程では、官能基R1と反応しうる官能基R2を有する有機化合物、例えば $\pi$ 電子共役系分子4aを主骨格とする有機化合物4を、例えば化学吸着法にて反応させることにより、網目状構造の分子薄膜3上に有機化合物4を化学結合させて、図1(c)で説明した網目構造膜部3a及び網目構造膜部3aに $\pi$ 電子共役系分子4aが周期的に配列してなる有機膜部4bから構成された機能性有機薄膜5が形成される。

[0069] 以下に、基板上に密着した有機薄膜を規則正しく形成するためにO-Si-Oのネットワークを形成し、Siから突出した官能基と $\pi$ 電子共役系分子を形成して得られる機能性有機薄膜及びその製造方法(i)の実施例1〜8を説明する。

[0070] [実施例1]:ビニルトリクロシランを用いた分子薄膜の形成、カルボキシ末端分子薄膜への変換、及び、前記分子薄膜を利用したターチオフエンを含む機能性有機薄膜の形成

本発明の製造方法の実施例1であるターチオフエンを含む機能性有機薄膜の製造方法を、図2を参照しながら説明する。なお、図2はターチオフエンを含む機能性有機薄膜の各工程の分子レベルの模式図であって、同図(a)は第1の工程にて形成された分子薄膜を示し、同図(b)は分子薄膜の官能基を別の官能基に変換した状態を示し、同図(c)は第2の工程にて形成された機能性有機薄膜を示している。

[0071] 先ず、石英基板1を、過酸化水素と濃硫酸との混合溶液(混合比3:7)中に1時間浸漬し、石英基板1の表面を親水化処理した。その後、得られた基板1を不活性雰囲気下において、ビニルトリクロシランを非水系溶媒(例えば、n-ヘキサデカン)に溶解した10mM溶液に5分間浸漬させ、ゆつくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、図2(a)に示すような、石英基板1上に結合したケイ素原子及び酸素原子からなる網目状構造膜部3aと、網目状構造膜部3aの表面から周期的に突出したビニル基とからなる分子薄膜3を形成した。

この分子薄膜3を形成した石英基板1を、赤外吸収分光光度計にて測定したところ、C-H伸縮振動由来の波長 $3090\text{cm}^{-1}$ の吸収が得られた。

[0072] 続いて、得られた分子薄膜3を、例えば過マンガン酸カリウム存在下で酸化させたのち、過ヨウ素酸を加え、溶媒洗浄を行うことで、図2(b)に示すような、網目状構造膜部3aの表面から周期的にカルボキシル基が突出した分子薄膜3Aを形成した。

この分子薄膜3Aを形成した石英基板1を、赤外吸収分光光度計にて測定したところ、カルボキシル基由来の波長 $2450\sim 3200\text{cm}^{-1}$ にカルボキシル基特有の吸収が得られたことより、基板1から突出した官能基がビニル基からカルボキシル基に変換されたことを確認した。

[0073] さらに、10mMアミノターチオフェンを非水系溶媒(例えば、トルエン)に溶解させた溶液中に、上述のごとくビニル基をカルボキシル基に変換した分子薄膜3Aを、2時間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、図2(c)に示すように、網目状構造膜部3aの上に有機膜部であるターチオフェン単分子膜4bを形成し、機能性有機薄膜5を得た。

この機能性有機薄膜5を形成した石英基板1を、紫外可視吸収分光光度計にて測定を行ったところ、 $\pi$ 電子共役系分子であるターチオフェンの吸収波長に起因する60nmを検出した。また、エリプソメトリーによる、膜厚測定から、分子長に相当する1.5nmという測定結果が得られた。これにより、石英基板1上にケイ素原子及び酸素原子が網目状構造に形成されるネットワークを介して $\pi$ 電子共役系分子であるターチオフェンを含む単分子膜が形成されていることを確認できた。

[0074] [実施例2]:カルボキシ末端分子薄膜を利用したターフェニルを含む機能性有機薄膜の形成

実施例1と同様の手法により作製したカルボキシル基を有する分子薄膜3A(図2(b)参照)を、ターフェニルトリクロロシランを非水系溶媒(例えば、*n*-ヘキサデカン)に溶解した10mM溶液に2時間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、分子薄膜上にターフェニル単分子膜を形成し、機能性有機薄膜を得た。

この機能性有機薄膜を形成した石英基板を、紫外可視吸収分光光度計にて測定を行ったところ、 $\pi$ 電子共役系分子であるターフェニルの吸収波長に起因する270nmを検出した。また、エリプソメトリーによる、膜厚測定から、分子長に相当する1.6nmという測定結果が得られた。これにより、石英基板上にケイ素原子及び酸素原子が

網目状構造に形成されるネットワークを介して $\pi$ 電子共役系分子であるターフェニルを含む単分子膜が形成されていることを確認できた。

- [0075] [実施例3]:カルボキシ末端分子薄膜のアミノ末端分子薄膜への変換及び、前記アミノ末端分子薄膜を利用したオクタデカンを含む機能性有機薄膜の形成

実施例1と同様の手法により作製したカルボキシル基を有する分子薄膜3A(図2(b)参照)を、 $\text{SOCl}_2$ 中でのアシル化及びHofmann分解反応を利用することで、カルボキシル基からアミノ基へ変換した。なお、Hofmann分解反応とは、アシル基を有する化合物に $\text{NH}_3$ 、 $\text{OBr}$ 処理を順次行うことで、アミド基( $\text{R}-\text{CONH}_2$ )、アミノ基に変換する公知の合成技術である。

- [0076] 続いて、10mMステアリン酸を非水系溶媒(例えば、トルエン)に溶解した溶液中に、前記アミノ基を有する分子薄膜を2時間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、分子薄膜上にアミド結合を介したオクタデカン単分子膜を形成した。

このオクタデカン単分子膜を形成した石英基板を、赤外吸収分光光度計にて測定を行ったところ、波長 $1690\text{cm}^{-1}$ 及び波長 $1540\text{cm}^{-1}$ のアミド基由来の吸収が確認された。このことは膜中にアミド結合が含まれていることを示しており、ステアリン酸が基板上に結合していることが確認できた。また、X線回折において、 $2\theta = 21.3^\circ$ にピークが確認され、面間隔 $0.416\text{nm}$ の結晶性膜が形成されていることがわかった。

これにより、石英基板上にケイ素原子及び酸素原子が網目状構造に形成されるネットワークを介してオクタデカンを含む単分子膜が形成されていることを確認できた。

- [0077] [実施例4]:アミノ末端分子薄膜を利用したクオーターフェニルを含む機能性有機薄膜の形成、及び、その機能性有機薄膜の膜厚方向の電気伝導度測定

ハイドロップすることにより導電性( $0.1 \sim 0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ )を付与したSi基板を、酸化水素と濃硫酸との混合溶液(混合比3:7)中において1時間浸漬し、基板表面を親水化処理した。

- [0078] このSi基板上に、実施例3と同様の手法によりエトキシトリクロロシラン分子薄膜を形成させ、続いて実施例2と同様の手法により1-アシルクオーターフェニルを用いて、クオーターフェニルを含む機能性有機薄膜の作成を行った。

SPM(走査型プローブ顕微鏡)を用いて、単分子膜の膜厚方向(基板に対して垂

直方向)の電気伝導度を測定した結果、 $10^{-4}\text{S/cm}$ の高い値が得られた。

- [0079] [実施例5]:アミノ末端分子薄膜を利用したクォーターフェニルを含む機能性有機薄膜の形成、及び、その機能性有機薄膜の平面方向の電気伝導度測定

実施例4で作製したクォーターフェニルを含む機能性有機薄膜を有する石英基板上に、Auの蒸着によって一対の電極端子を作成した。その後、両端子間に所定の電圧を印加するための直流電源と、両端子間の電流を検知するための電流計導電率測定手段を設けた。

このクォーターフェニルを含む機能性有機薄膜の電気伝導度を測定したところ、 $10^{-6}\text{S/cm}$ という値が得られた。また、TOF法(タイムオブフライト法)による移動度の測定の結果、 $0.1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ という値を示した。これらの結果より、この機能性有機薄膜が平面方向(膜と平行な方向)に非常に優れた半導体特性を有することが明白となった。

- [0080] [実施例6]:カルボキシ末端分子薄膜を利用したアントラセンを含む機能性有機薄膜の形成

実施例1と同様の手法により作成したカルボキシル基を有する分子薄膜を有する石英基板を、2mMの1-アミノアントラセン溶液中に20分浸漬し、引き上げた後に溶媒洗浄することで、分子箔膜上にアントラセンを含む単分子膜を形成した。上記石英基板の紫外可視吸収は360nmであり、アントラセンの吸収とほぼ一致した。また、石英基板のIR評価結果より、 $1650\text{cm}^{-1}$ のNHCO由来の吸収を確認した。これより、アミド結合が形成されていることを確認した。以上のことより、石英基板上にケイ素原子及び酸素原子の網目状組織を介してアントラセンを含む有機薄膜が形成されていることを確認した。

- [0081] [実施例7]:カルボキシ末端分子薄膜を利用したペリレンを含む機能性有機薄膜の形成

まず、1mMペリレンとニトロ化試薬( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ )を反応させ、ニトロペリレンを形成した後に、 $\text{H}_2$ /Ni触媒下で加圧し還元することで1-アミノペリレンを合成した。

実施例1と同様の手法により作成したカルボキシル基を有する分子薄膜を有する石英基板を、5mMの前記1-アミノペリレン溶液中に30分浸漬し、引き上げた後に溶媒

洗浄することで、分子箔膜上にペリレンを含む単分子膜を形成した。上記有機薄膜を含む石英基板の紫外可視吸収は380nmであり、ペリレンの吸収とほぼ一致した。また、石英基板のIR評価結果より、 $1630\text{cm}^{-1}$ のNHCO由来の吸収を確認した。これより、アミド結合が形成されていることを確認した。以上のことより、石英基板上にケイ素原子及び酸素原子の網目状組織を介してペリレンを含む有機薄膜が形成されていることを確認した。

[0082] [実施例8]:カルボキシ末端分子薄膜を利用したジセレノフェンを含む機能性有機薄膜の形成

ジセレノフェンはPolymer、2003年、44巻、5597-5603頁に記載された製造方法に基づいて合成することができる。さらに、セレノフェンとニトロ化試薬( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ )を反応させ、ニトロジセレノフェンを形成した後に、 $\text{H}_2$ , Ni触媒下で加圧し還元することで1-アミノジセレノフェンを合成した。続いて実施例1と同様の手法により作成したカルボキシル基を有する分子薄膜を有する石英基板を、5mMの前記2-アミノジセレノフェン溶液中に2時間浸漬し、引き上げた後に溶媒洗浄することで、分子箔膜上にジセレノフェンを含む単分子膜を形成した。石英基板のIR評価結果より、 $1670\text{cm}^{-1}$ のNHCO由来の吸収を確認した。これより、アミド結合が形成されていることを確認した。また、ジセレノフェントリクロロシラン反応前後にエリプソメトリーにより膜厚評価を行ったところ、前後の膜厚の差が0.9nmであった。これはジセレノフェンの分子長に相当する。以上のことより、石英基板上にケイ素原子及び酸素原子の網目状組織を介してジセレノフェンを含む有機薄膜が形成されていることを確認した。

[0083] [実施の形態2]:有機シラン薄膜の形成+ $\pi$ 電子共役系分子薄膜の積層

本実施の形態2は、上記実施の形態1によるO-Si-Oのネットワーク上のSiから突出した官能基と $\pi$ 電子共役系分子の間に絶縁性分子を有する機能性有機薄膜及びその製造方法に関する。

図3は本発明の機能性有機薄膜の製造方法(ii)を分子レベルで示した模式図であって、図3(a)は第1の工程を表し、図3(b)は第2の工程を表し、図3(c)は基板上に形成された機能性有機薄膜を表している。

[0084] 図3に示すように、本発明は、所望の基体、例えば基板11の表面に、所望の機能

をもたせた機能性有機薄膜16であり、この機能性有機薄膜16は、基板11の表面と結合した層状の網目状構造部12及びこの網目状構造部12の表面に側鎖として結合した複数の絶縁性分子13aからなる層状の絶縁部13から構成された絶縁性単分子膜14と、絶縁性単分子膜14の各絶縁性分子13aと結合する $\pi$ 電子共役系分子15aからなる導電性膜15とが積層してなる。

[0085] この本発明の機能性有機薄膜の製造方法は、先ず、図3(a)に示すように、第1の工程において、基板11(例えば石英)に、例えば、絶縁性分子13aを有機残基として有し、かつ末端に第1の官能基R3を有する有機シラン化合物17を化学吸着法によって反応させる。反応後は、図3(b)に示すように、ケイ素原子及び酸素原子が基板11の表面に網目状に強固に結合してなる網目状構造部12と、網目状構造部12の表面に複数の絶縁性分子13aが周期的に配列してなる絶縁部13とから自己組織化絶縁性単分子膜14が形成される。この絶縁性単分子膜14の表面には、側鎖として第1の官能基R3が周期的に配列している。

[0086] 続いて、第2の工程では、例えば化学吸着法により、絶縁性単分子膜14の表面側の第1の官能基R3と、この第1の官能基R3と反応しうる第2の官能基R4を末端に有し、かつ複数の $\pi$ 電子共役系分子ユニットからなる $\pi$ 電子共役系分子15aを有する有機化合物18とを反応させる。この反応によって、図3(c)に示すように、絶縁性単分子膜14の各絶縁性分子13aに複数の $\pi$ 電子共役系分子15aを結合させて、絶縁性単分子膜14上に導電性膜15を形成し、基板11上に絶縁性単分子膜14と導電性膜15が累積してなる機能性有機薄膜16を得ることができる。

[0087] 以下に、上記実施例1-8の他の実施例として、O-Si-Oのネットワーク上のSiから突出した官能基と $\pi$ 電子共役系分子の間に絶縁性分子を有する、実施の形態2の構造の機能性有機薄膜、有機薄膜トランジスタ及びそれらの製造方法(ii)における合成例1-4及び実施例9-12を説明する。

[0088] [合成例1]:ターセレノフェントリクロロシランの合成(グリニヤール法)

ジセレノフェンはPolymer、2003年、44巻、5597-5603頁に記載された製造方法に基づいて合成した。さらに、セレノフェンを用いたターセレノフェントリクロロシランの合成例を以下に示す。ジセレノフェンの製造と同様に、まず、100mlナスフラスコ

にクロロホルム50mlとジセレンフェン70mMを仕込み、温度を0℃とし、ハロゲン化剤であるN-ブロモスクシンイミド(NBS)を70M加え1時間攪拌した。純水にて抽出した後、減圧下、80℃にて精製し、2-ブロモジセレンフェンを形成した。(収率50%)。続いて、窒素雰囲気下の50mlナスフラスコに乾燥テトラヒドロフラン(THF)5ml、ジセレンフェンの合成の中間体である2-ブロモセレンフェン7mMを仕込み、マグネシウムを加えた後、2時間攪拌した。その後、触媒であるNi(dppp)Cl<sub>2</sub>(ジクロロ[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II))及び2-ブロモジセレンフェン3mMを含む乾燥THF5mlを加え、0℃にて12時間反応させた。純水にて抽出した後、フラシクロマトグラフィにて精製しターセレンフェンを得た。(30%)さらに、100mlナスフラスコにクロロホルム50mlとターセレンフェン5mMを仕込み、温度を0℃とし、NBSを20M加え1時間攪拌した。純水にて抽出した後、減圧下、80℃にて精製し、2-ブロモターセレンフェンを合成した。さらに、窒素雰囲気下にて、200mlナスフラスコに乾燥THF5ml、2-ブロモターセレンフェン、マグネシウムを加えた後、2時間攪拌することにより、グリニヤール試薬を形成した。

さらに、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた200mlナスフラスコにSiCl<sub>4</sub>(テトラクロロシラン)20mM、トルエン50mlを仕込み、氷冷し、内温20℃以下にて、グリニヤール試薬を2時間かけて加え、滴下終了後、30℃にて1時間成熟を行った(グリニヤール反応)。

次いで、反応液を減圧にてろ過し、塩化マグネシウムを除いた後、ろ液からトルエン及び未反応のテトラクロロシランをストリップし、この溶液を蒸留して、ターセレンフェントリクロロシランを40%の収率で得た。

得られた化合物について、赤外吸収スペクトル測定を行ったところ、1080cm<sup>-1</sup>にSiC由来の吸収が観測され、化合物がSiC結合を有することが確認できた。

更に化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。得られた化合物を直接NMR測定することは、化合物の反応性が高いことより不可能であるため、化合物をエタノールと反応させ(塩化水素の発生を確認した)、末端の塩素をエトキシ基に変換した後、測定を行った。

7. 7ppm(s) (1H 芳香族由来)



- 7. 2ppm～7. 1ppm(m) (6H 芳香族由来)
- 3. 8ppm～3. 7ppm(m) (6H エトキシ基エチル基由来)
- 1. 30ppm～1. 20ppm(m) (9H エトキシ基メチル基由来)

これらの結果から、得られた化合物がターセノフェントリクロロシランであることを確認した。

[0089] [合成例2]: オクチセノフェントリエトキシシランの合成

オクチセノフェントリエトキシシランは以下の方法により合成した。まず、窒素雰囲気下の50mlナスフラスコに乾燥THF 5ml、合成例1の中間体である2-ブロモジセノフェン5mMを仕込み、マグネシウムを加えた後、2時間攪拌した。その後、触媒であるNi(dppp)Cl<sub>2</sub>及び2-ブロモジセノフェン5mMを含む乾燥THF 5mlを加え、0℃にて10時間反応させた。純水にて抽出した後、フラッシュクロマトグラフィにて精製しクオターセノフェンを得た。(35%)さらに続いて、100mlナスフラスコにクロホルム50mlと、合成例2の中間体であるクオターセノフェン70mMを仕込み、温度を0℃とし、NBSを70M加え1時間攪拌した。純水にて抽出した後、減圧下、80℃にて精製し、2-ブロモクオターセノフェンを形成した。(収率40%)。

続いて、窒素雰囲気下の50mlナスフラスコに乾燥THF 5ml、前記2-ブロモクオターセノフェン5mMを仕込み、マグネシウムを加えた後、3時間攪拌した。その後、触媒であるNi(dppp)Cl<sub>2</sub>及び前記2-ブロモクオターセノフェン5mMを含む乾燥THF 5mlを加え、0℃にて12時間反応させた。純水にて抽出した後、フラッシュクロマトグラフィにて精製しオクチセノフェンを得た。(30%)続いて、窒素雰囲気下にて、200mlナスフラスコに乾燥THF 5ml、2-ブロモオクチセノフェン、マグネシウムを加えた後、2時間攪拌することにより、グリニャール試薬を形成した。さらに、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコにトリエトキシクロロシラン10mM、トルエン30mlを仕込み、氷冷したのち、グリニャール試薬を2時間かけて加え、滴下終了後、30℃にて1時間成熟を行った(グリニャール反応)。

次いで、反応液を減圧にてろ過し、塩化マグネシウムを除いた後、ろ液からトルエン及び未反応のトリエトキシクロロシランをストリップし、この溶液を蒸留して、オクチセノフェントリメトキシシランを35%の収率で得た。

得られた化合物について、赤外吸収スペクトル測定を行ったところ、 $1080\text{cm}^{-1}$ にSiC由来の吸収が観測され、化合物がSiC結合を有することが確認できた。

さらに化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

7. 7ppm(s) (1H 芳香族由来)

7. 2ppm-7. 1ppm(m) (16H 芳香族由来)

3. 8ppm-3. 7ppm(m) (6H エトキシ基エチル基由来)

1. 3ppm-1. 2ppm(m) (9H エトキシ基メチル基由来)

これらの結果から、得られた化合物がオクチセレノフェントリメトキシシランであることを確認した。

なお、シロール化合物については、Journal of Organometallic Chemistry、2002年、653巻、223-228頁、Journal of Organometallic Chemistry、1998年、559巻、73-80頁、Coordination Chemistry Reviews、2003年、244巻、1-44頁に記載の製造方法に基づいて合成した。

[0090] [合成例3]: 構造式(H)、 $n=6$ で表されるシロール環を6つ有する有機シラン化合物の合成

上記化合物は以下の手法により合成した。まず、5, 5'-ジブromo-3, 4, 3', 4'-テトラメチル-1H, 1H'-[2, 2']ビシロリルをCoordination Chemistry Reviews、2003年、244巻、1-44頁に記載の製造方法に基づいて合成した(収率25%)。つづいて、窒素雰囲気下にて、200mlナスフラスコに乾燥THF 5ml、前記5, 5'-ジブromo-3, 4, 3', 4'-テトラメチル-1H, 1H'-[2, 2']ビシロリルを5mM、マグネシウムを加えた後、5時間攪拌することにより、グリニヤール試薬を形成した。続いて、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに5-ブromo-3, 4, 3', 4'-テトラメチル-1H, 1H'-[2, 2']ビシロリルを10mM、THF 30mlを仕込み、氷冷したのち、前記グリニヤール試薬を加え、 $0^{\circ}\text{C}$ にて15時間反応させた。純水にて抽出した後、フラッシュクロマトグラフィにて精製し、中間体Gを合成した。

続いて、窒素雰囲気下にて、200mlナスフラスコに乾燥THF 5ml、前記中間体Gを5mM、マグネシウムを加えた後、1時間攪拌することにより、グリニヤール試薬を形成したのち、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコ

にテトラクロロシラン5mM、THF30mlを仕込み、氷冷したのち、前記グリニヤール試薬を加え、30℃にて1時間成熟を行った。次いで、反応液を減圧にてろ過し、塩化マグネシウムを除いた後、ろ液からTHF及び未反応のテトラクロロシランをストリップすることにより標記化合物を20%の収率で得た。

得られた化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。得られた化合物を直接NMR測定することは、化合物の反応性が高いことより不可能であるため、化合物をエタノールと反応させ(塩化水素の発生を確認した)、末端の塩素をエトキシ基に変換した後、測定を行った。

4. 4ppm(m) (1H シロール環由来)

3. 8ppm-3.7ppm(m) (6H エトキシ基エチル基由来)

2. 1ppm-2.0ppm(m) (36H シロール環由来)

1. 5ppm-1.4ppm(m) (9H エトキシ基メチル基由来)

これらの結果から、得られた化合物が構造式(H)、 $n=6$ で表されるシロール環を6つ有する有機シラン化合物であることを確認した。

[0091] [合成例4]: 構造式(I)、 $m=3$ 、 $n=2$ で表される有機シラン化合物の合成

上記化合物は以下の手法により合成した。まず、合成例3と同様に、中間体である5, 5'-ジブromo-3, 4, 3', 4'-テトラメチル-1H, 1H'-[2, 2']ビシロリルを合成した。

続いて、攪拌器、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた500mlガラスフラスコに0.5mMのn-ブチルリチウムを仕込み、-78℃に冷却した後に前記5, 5'-ジブromo-3, 4, 3', 4'-テトラメチル-1H, 1H'-[2, 2']ビシロリルを滴下ロートを用いて30分かけて加え、リチウム化合物に変換した後、1.5mMのビス(ピナコラト)ジボロンを加え、12時間かけて、-78℃から室温まで容器の内温を上昇させることにより反応を進行させた。反応終了後、2M塩酸を加えることにより、ジボロン化合物を合成した。さらに、前記ジボロン化合物をトルエン溶液に溶解させたのち、3モル%Pd(PPh)<sub>3</sub>及び少量の炭酸ナトリウム水溶液を含む攪拌器、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた200mlガラスフラスコに仕込み、予め合成した2-ブロモターチオフェンのトルエン溶液を滴下ロートを用いて加え、85℃で12時間反応させることによりシロール環

の2位及び5”位がターチオフェンと直接結合した中間体を形成した。なお、2-ブロモターチオフェンは、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlガラスフラスコに、ターチオフェン1mMを四塩化炭素に溶解させた後、NBS、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を加え、2.5時間攪拌した後に減圧濾過することによって合成した。

その後、窒素雰囲気下にて、200mlナスフラスコに乾燥THF5ml、前記中間体を5mM、マグネシウムを加えた後、1時間攪拌することにより、グリニヤール試薬を形成したのち、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコにトリエトキシクロロシラン5mM、THF30mlを仕込み、氷冷したのち、前記グリニヤール試薬を加え、30℃にて1時間成熟を行った。次いで、反応液を減圧にてろ過し、塩化マグネシウムを除いた後、ろ液からTHF及び未反応のテトラクロロシランをストリップすることにより標記化合物を15%の収率で得た。

得られた化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

7.7ppm(s) (1H チオフェン環由来)

7.3ppm-7.2ppm(m) (12H チオフェン環由来)

3.7ppm-3.6ppm(m) (6H エトキシ基エチル基由来)

2.2ppm-2.1ppm(m) (12H シロール環由来)

1.4ppm-1.3ppm(m) (9H エトキシ基メチル基由来)

これらの結果から、得られた化合物が構造式(I)、 $m=3$ 、 $n=2$ で表される有機シラン化合物であることを確認した。

[0092] [実施例9]: アミノオクタデシルトリクロロシラン及び1-カルボキシルターチオフェンを用いたオクタデカンターチオフェン積層膜の作製

図5はターチオフェンを含む機能性有機薄膜の各工程の分子レベルの模式図であって、図5(a)は基板に絶縁性単分子膜を形成した状態を表し、図5(b)は絶縁性単分子膜上に導電性膜を形成した状態を表す。

[0093] 実施例9では、まず、石英基板31を、過酸化水素と濃硫酸との混合溶液(混合比3:7)中において1時間浸漬し、石英基板31の表面を親水化処理した。その後、得られた基板31を不活性雰囲気下において、10mMアミノオクタデシルトリクロロシラン

を非水系溶媒(例えば、*n*-ヘキサデカン)に溶解させた溶液に15分間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、図5(a)に示すように、石英基板31上に、Si-O-Si結合を有する網目状構造部32を介して、末端にアミノ基を有するオクタデカンの絶縁部33を形成して、絶縁性単分子膜34を得る。

絶縁性単分子膜34を形成した石英基板31のエリプソメトリーによる膜厚測定から、分子長に相当する2.72nmという測定結果が得られた。また、赤外吸収測定より、アミノ基由来の波長 $3430\text{cm}^{-1}$ ~ $3360\text{cm}^{-1}$ の吸収が確認された。さらに、X線回折において、 $2\theta = 21.3^\circ$  にピークが確認され、面間隔0.416nmの結晶性膜が形成されていることがわかった。これにより、石英基板31上にアミノオクタデシルトリクロロシランによる自己組織化単分子膜が形成されていることが確認できた。

[0094] 続いて、1-カルボキシルターチオフェンを非水系溶媒(例えば、トルエン)に10mM溶解させた溶液中に、前記アミノオクタデシルトリクロロシランにより形成した絶縁性単分子膜34を2時間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、図5(b)に示すように、前記アミノオクタデカンを含む絶縁性単分子膜34上にアミド結合を介してターチオフェンを含む導電性膜35を積層させて、機能性有機薄膜であるオクタデカン-ターチオフェン累積膜36を得た。

[0095] 以上の工程により作製したオクタデカン-ターチオフェン累積膜36を形成した石英基板31を、赤外吸収分光光度計にて測定を行ったところ、波長 $1690\text{cm}^{-1}$ 及び波長 $1540\text{cm}^{-1}$ のアミド基由来の吸収が確認された。このことは膜中にアミド結合が含まれていることを示している。また、前記オクタデカン-ターチオフェン累積膜36を紫外可視吸収分光光度計にて測定を行ったところ、 $\pi$ 電子共役系分子であるターチオフェンの吸収波長に起因する358nmを検出した。さらに、オクタデカン-ターチオフェン累積膜36のエリプソメトリーによる膜厚測定を行ったところ膜厚4.05nmという測定結果が得られた。これはオクタデカン上にターチオフェンが積層されたときの膜厚に相当し、これらの結果から、オクタデカン-ターチオフェン積層膜36が形成されていることを確認した。

[0096] [実施例10]:ヒドロキシルオクタデシルトリクロロシラン及びターフェニルトリクロロシランを用いたオクタデカン-ターフェニル積層膜の作製

実施例10では、先ず、石英基板を、過酸化水素と濃硫酸との混合溶液(混合比3:7)中において1時間浸漬し、石英基板表面を親水化处理した。その後、得られた基板を不活性雰囲気下において、10mMヒドロキシルオクタデシルトリクロロシランを非水系溶媒(例えば、n-ヘキサデカン)に溶解させた溶液に15分間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、石英基板上に絶縁性単分子膜を形成した。

絶縁性単分子膜を形成した石英基板のエリプソメトリーによる膜厚測定から、分子長に相当する2.7nmという測定結果が得られた。また、赤外吸収測定より、ヒドロキシル基由来の波長 $3620\text{cm}^{-1}$ の吸収が確認された。さらに、また、X線回折において、 $2\theta = 21.2^\circ$ にピークが確認され、面間隔0.418nmの結晶性膜が形成されていることがわかった。これにより、石英基板上にヒドロキシルオクタデシルトリクロロシランによる絶縁性の自己組織化単分子膜が形成されていることが確認できた。

[0097] 続いて、ターフェニルトリクロロシランを非水系溶媒(例えば、トルエン)に10mM溶解させた溶液中に、前記ヒドロキシルオクタデシルトリクロロシランにより形成した絶縁性単分子膜を2時間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、前記ヒドロキシルオクタデカンを含む絶縁性単分子膜上にSi及びOから構成されるネットワークを介してターフェニルを含む導電性膜を積層させて、機能性有機薄膜であるオクタデカン-ターフェニル累積膜を得た。

[0098] 以上の工程により作製したオクタデカン-ターフェニル累積膜を形成した石英基板を、紫外可視吸収分光光度計にて測定を行ったところ、 $\pi$ 電子共役系分子であるターフェニルの吸収波長に起因する270nmを検出した。さらに、前記オクタデカン-ターフェニル累積膜のエリプソメトリーによる膜厚測定を行ったところ膜厚4.1nmという測定結果が得られた。これはオクタデカン上にターフェニルが積層されたときの膜厚に相当し、これらの結果から、オクタデカン-ターフェニル積層膜が形成されていることを確認した。

[0099] [実施例11]:ヒドロキシルドデシルトリクロロシラン及びターチオフェントリクロロシランを用いたオクタデカン-ターチオフェン積層膜の作製

実施例11では、先ず、マイカ基板を、過酸化水素と濃硫酸との混合溶液(混合比1:4)中において1時間浸漬し、マイカ基板表面を親水化处理した。その後、得られた

基板を不活性雰囲気下において、10mMヒドロキシルドデシルトリクロロシランを非水系溶媒(例えば、*n*-ヘキサデカン)に溶解させた溶液に15分間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、マイカ基板上に絶縁性単分子膜を形成した。

絶縁性単分子膜を形成したマイカ基板のエリプソメトリーによる膜厚測定から、分子長に相当する1.55nmという測定結果が得られた。また、赤外吸収測定より、ヒドロキシル基由来の波長 $3610\text{cm}^{-1}$ の吸収が確認された。これにより、マイカ基板上にヒドロキシルドデシルトリクロロシランによる絶縁性単分子膜が形成されていることが確認できた。

続いて、ターチオフェントリクロロシランを非水系溶媒(例えば、トルエン)に10mM溶解させた溶液中に、前記ヒドロキシルドデシルトリクロロシランにより形成した絶縁性単分子膜を2時間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、前記ヒドロキシルドデカンを含む絶縁性単分子膜上にSi及びOから構成されるネットワークを介してターチオフェンを含む導電性膜を積層させて、機能性有機薄膜であるドデカンターチオフェン累積膜を得た。

[0100] 以上の工程により作製したドデカンターチオフェン累積膜を形成した石英基板を、紫外可視吸収分光光度計にて測定を行ったところ、 $\pi$ 電子共役系分子であるターチオフェンの吸収波長に起因する358nmを検出した。さらに、前記ドデカンターチオフェン累積膜のエリプソメトリーによる膜厚測定を行ったところ膜厚2.78nmという測定結果が得られた。これはドデカン上にターチオフェンが積層されたときの膜厚に相当し、これらの結果から、ドデカンターチオフェン積層膜が形成されていることを確認した。

[0101] [実施例12]:カルボキシルドデシルトリクロロシラン単分子膜の作成、及び1-カルボキシルターチオフェンを用いたドデカンターチオフェン積層膜の作製実施例11では、先ず、石英基板を、過酸化水素と濃硫酸との混合溶液(混合比3:7)中において1時間浸漬し、石英基板の表面を親水化処理した。その後、得られた基板を不活性雰囲気下において、10mMカルボキシルドデシルトリクロロシランを非水系溶媒(例えば、*n*-ヘキサデカン)に溶解させた溶液に15分間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、石英基板上に絶縁性単分子膜を形成した。

続いて、 $\text{SOCl}_2$  中でのアシル化及びHofmann分解反応を利用することで、前記絶縁性単分子膜の官能基をカルボキシル基からアミノ基へ変換した。

Hofmann分解反応とは、アシル基を有する化合物に $\text{NH}_3$ 、 $\text{OBr}$ 処理を順次行うことで、アミド基( $\text{R}-\text{CONH}_2$ )、アミノ基に変換する公知の合成技術である。

絶縁性単分子膜を形成した石英基板のエリプソメトリーによる膜厚測定から、分子長に相当する1.57nmという測定結果が得られた。また、赤外吸収測定より、アミノ基由来の波長 $3450\text{cm}^{-1}$ ～ $3350\text{cm}^{-1}$ の吸収が確認された。これにより、石英基板上にアミノドデシルトリクロロシランによる絶縁性単分子膜が形成されていることが確認できた。

[0102] 続いて、1-カルボキシルターチオフェンを非水系溶媒(例えば、トルエン)に10mM溶解させた溶液中に、前記アミノドデシルトリクロロシランにより形成した絶縁性単分子膜を2時間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、前記アミノドデカンを含む絶縁性単分子膜上にエステル結合を介してターチオフェンを含む導電性膜を積層させて、機能性有機薄膜であるドデカンターチオフェン累積膜を得た。

[0103] 以上の工程により作製したドデカンターチオフェン累積膜を形成した石英基板を、赤外吸収分光光度計にて測定を行ったところ、波長 $1690\text{cm}^{-1}$ 及び波長 $1540\text{cm}^{-1}$ のアミド基由来の吸収が確認された。このことは、膜中にアミド結合が含まれていることを示している。また、前記ドデカンターチオフェン累積膜を紫外可視吸収分光光度計にて測定を行ったところ、 $\pi$ 電子共役系分子であるターチオフェンの吸収波長に起因する362nmを検出した。さらに、前記ドデカンターチオフェン累積膜のエリプソメトリーによる膜厚測定を行ったところ膜厚2.81nmという測定結果が得られた。これはドデカン上にターチオフェンが積層されたときの膜厚に相当し、これらの結果から、ドデカンターチオフェン積層膜が形成されていることを確認した。

[0104] [比較例1]:アミノオクチルトリクロロシラン及び1-カルボキシルターチオフェンを用いたオクタンターチオフェン積層膜の作製

比較例1では、まず、石英基板を、過酸化水素と濃硫酸との混合溶液(混合比3:7)中において1時間浸漬し、石英基板の表面を親水化処理した。その後、得られた基板を不活性雰囲気下において、10mMアミノオクチルトリクロロシランを非水系溶媒(



例えば、*n*-ヘキサデカン)に溶解させた溶液に15分間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、石英基板上に単分子膜を形成した。

上記単分子膜を形成した石英基板のエリプソメトリーによる膜厚測定から、0.85nmという測定結果が得られた。オクタン分子の分子長は1.07nmであり、この結果は石英基板上でオクタン分子が傾いて結合していることを示している。また、X線回折において、回折ピークは得られなかった。一般に炭素数12以下のアルキル分子の場合、分子鎖同士の相互作用が小さくなるために高度に配向した構造をとらないことが知られており、今回作製した絶縁性のオクタン単分子膜が、分子配向をもたない構造を有していることが確認された。

[0105] 続いて、このような分子配向を示さない前記オクタン単分子膜を、1-カルボキシルターチオフェンを非水系溶媒(例えば、トルエン)に10mM溶解させた溶液中に、2時間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、前記アミノオクタンを含む単分子膜上にエステル結合を介してターチオフェンを含む単分子膜を積層させて、オクタン-ターチオフェン累積膜を得た。

[0106] 以上の工程により作製したオクタン-ターチオフェン累積膜を形成した石英基板のエリプソメトリーによる膜厚測定を行ったところ膜厚1.52nmという測定結果が得られた。前記オクタン単分子膜の膜厚を差し引いた値である0.67nmが、ターチオフェン膜部分の膜厚に相当するが、本来ターチオフェンの分子長は1.26nmであり、このことは積層化がうまく達成できていないことを示しており、下地となる絶縁膜の配向性が積層分子の配向性に大きく影響を及ぼすことを確認できた。

[0107] [実施の形態3]

本実施の形態3は、上記実施の形態2の機能性有機薄膜を利用した有機薄膜トランジスタ及びその製造方法に関する。

図4は本発明の有機薄膜トランジスタの分子レベルの模式図である。

この有機薄膜トランジスタは、主として、基板21と、前記本発明の機能性有機薄膜16と、ゲート絶縁膜23と、ゲート電極22と、ソース電極24及びドレイン電極25とから構成される。

[0108] この本発明の機能性有機薄膜の製造方法は、基板21(例えばシリコン基板)の表

面に、間接に機能性有機薄膜16を形成する工程(A)と、基板21の表面に、直接にゲート電極22を形成する工程(B)と、機能性有機薄膜16の他表面側(裏面側)にソース電極24・ドレイン電極25を形成する工程(C)と、ゲート電極22とソース電極24・ドレイン電極25との間にゲート絶縁膜23を形成する工程(D)とを備えている。

[0109] 詳しく説明すると、この機能性有機薄膜16の製造に際しては、先ず、基板21の表面にゲート電極22を形成し(工程(B))、次いで基板21上に、ゲート電極22を被覆するゲート絶縁膜23を形成する(工程(D))。次に、ゲート絶縁膜23上にソース電極24・ドレイン電極25を形成し(工程(C))、その後、基板21上(ゲート絶縁膜23上)の少なくともソース電極24とドレイン電極25との間に機能性有機薄膜16を形成する(工程(A))。なお、機能性有機薄膜16は、ソース電極14・ドレイン電極15の全体を被覆するものであってもよい。

上記工程(A)に際しては、基板21の表面を親水化处理し、その後、親水化处理した基板21を、有機シラン化合物17を溶解した溶液中に浸漬して、基板21上に、ケイ素原子及び酸素原子により形成された網目状構造部12を介して、末端に第1の官能基R3を有する絶縁性分子13aからなる絶縁部13を形成することにより、絶縁性単分子膜14を形成する(図1(a)(b)参照)。次に、末端に第2の官能基R4を有する $\pi$ 電子共役系分子15aからなる有機化合物18を溶解した溶液中に基板21を浸漬し、第2の官能基R4を絶縁性単分子膜14の第1の官能基R3と反応させて、絶縁性単分子膜14の表面に複数の $\pi$ 電子共役系分子15aが周期的な配列で結合してなる導電性膜15を形成することによって、機能性有機薄膜16を得る(図1(b)(c)参照)。

[0110] 以下に、O-Si-Oのネットワーク上のSiから突出した官能基と $\pi$ 電子共役系分子の間に絶縁性分子を有する、実施の形態3の構造の有機薄膜トランジスタ及びその製造方法における実施例13〜15を説明する。

[0111] [実施例13]:オクタデカンターチオフエン積層膜の作製及びこの積層膜を用いた有機薄膜トランジスタの作製

実施例13では、図6に示す有機薄膜トランジスタを作製するために、先ず、シリコン基板41上にクロムを蒸着し、次いでゲート電極42を形成した。

次に、プラズマCVD法によりチッ化シリコン膜によるゲート絶縁膜43を堆積した後、

クロム、金の順に蒸着を行い、通常の写真リソグラフィ技術によりソース電極44及びドレイン電極45を形成した。

続いて、得られた基板41上に、実施例9と同様の手法により、オクタデカンクオーターチオフエン膜を積層させ、図6に示すような有機薄膜トランジスタを作製した。

このようにして得られた有機薄膜トランジスタの電界効果移動度をTOF法により評価したところ、電界効果移動度として $1.3 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られた。また、オン/オフ比は約6桁であり、良好な性能が得られた。

[0112] [実施例14]:オクタデカンクオーターチオフエン積層膜の作製及びこの積層膜を用いた有機薄膜トランジスタの作製

実施例14では、実施例13と同様の手法により、石英基板上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極及びドレイン電極を作製した。

続いて、得られた基板上に、実施例9と同様の手法により、アミノオクタデシルトリクロロシランによる絶縁性単分子膜を作製した。さらに、1-カルボキシルクオーターチオフエンを非水系溶媒(例えば、トルエン)に10mM溶解させた溶液中に2時間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、前記アミノオクタデカンを含む絶縁性単分子膜上にアミド結合を介してクオーターチオフエンを含む導電性膜を積層させて、機能性有機薄膜であるオクタデカンクオーターチオフエン累積膜を得た。

[0113] 以上の工程により作製したオクタデカンクオーターチオフエン累積膜を形成した基板を、赤外吸収分光光度計にて測定を行ったところ、波長 $1680 \text{ cm}^{-1}$ 及び波長 $1520 \text{ cm}^{-1}$ のアミド基由来の吸収が確認された。このことは、膜中にアミド結合が含まれていることを示している。また、前記オクタデカンクオーターチオフエン累積膜を紫外可視吸収分光光度計にて測定を行ったところ、 $\pi$ 電子共役系分子であるクオーターチオフエンの吸収波長に起因する272nmを検出した。さらに、前記オクタデカンクオーターチオフエン累積膜のエリプソメトリーによる膜厚測定を行ったところ半導体層の膜厚が4.30nmという測定結果が得られた。これはオクタデカン上にクオーターチオフエンが積層されたときの膜厚に相当し、これらの結果から、オクタデカンクオーターチオフエン積層膜が形成されていることを確認した。

[0114] 上記で得られた有機薄膜トランジスタの電界効果移動度をTOF法により評価したと

ころ、電界効果移動度として $2.0 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ が得られた。またオン／オフ比は約6桁であり、良好な性能が得られた。

- [0115] このように得られた実施例13及び実施例14の有機薄膜トランジスタに、外部より電圧を印加したときに、隣接分子と結合していない分子間では、隣接分子間を電子が飛び移るいわゆるホッピング伝導による電子又はホール輸送が行われ、オン電流を大きくすることが可能となる。つまり、オン時には、誘起双極子間の相互作用により隣接分子間が小さいため、ホッピング伝導の起こりやすい環境になり、オン電流を高めることができる。また、Si及びOから構成される二次元ネットワークに含まれるSiと結合した $\pi$ 電子共役系分子間に結合がないため、オフ時の漏れ電流を軽減することが可能である。さらに、本発明の有機薄膜トランジスタは、有機半導体層である機能性有機薄膜を構築する、1層目の絶縁性単分子膜の構造が分子レベルの周期構造を有しており、その上に2層目の導電性膜が積層されることが特徴である(図6参照)。したがって、 $\pi$ 電子共役系分子のみで構築される有機薄膜とは異なり、 $\pi$ 電子間の反発の影響が小さくなるために、より密にパッキングした構造となり、良好な性能を有する有機薄膜トランジスタを構築することが可能となる。

- [0116] [比較例2]:オクタデカン-フェニル積層膜の作製及びこの積層膜を用いた有機薄膜トランジスタの作製

比較例2では、まず、実施例13と同様の手法により、石英基板上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極及びドレイン電極を作製した。

続いて、得られた基板上に、実施例10と同様の手法により、アミノオクタデシルトリクロロシランによる単分子膜作製した。さらに、安息香酸を非水系溶媒(例えば、トルエン)に10mM溶解させた溶液中に2時間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、アミノオクタデカンを含む単分子膜上にアミド結合を介してフェニルを含む単分子膜を積層させて、オクタデカン-フェニル累積膜を得た。

- [0117] 以上の工程により作製したオクタデカン-フェニル累積膜を形成した基板を、赤外吸収分光光度計にて測定を行ったところ、波長 $1690 \text{cm}^{-1}$ 及び波長 $1540 \text{cm}^{-1}$ のアミド基由来の吸収が確認された。また、前記オクタデカン-フェニル累積膜をエリプソメトリーによる膜厚測定を行ったところ半導体層の膜厚が3.1nmという測定結果が得ら

れた。これはオクタデカン上にベンゼンが積層されたときの膜厚に相当し、これらの結果から、オクタデカン-フェニル累積膜が形成されていることを確認した。

しかし、このようにして得られた有機薄膜トランジスタの電界効果移動度をTOF法により測定したところ、移動度が確認できなかった。この結果、作製したオクタデカン-フェニル累積膜が半導体特性を有していないことが確認できた。

[0118] [実施例15]: 各種絶縁性分子及び $\pi$ 電子共役系分子を用いた有機薄膜の形成及びそれらを用いた有機薄膜トランジスタの形成

実施例9と同様に、表1に示された絶縁性分子A及び下記構造式(\*1-9)の $\pi$ 電子共役系分子Bを用いた有機薄膜を形成した。なお、表1に有機薄膜形成時の浸漬時間C(分)及び形成した有機薄膜の赤外吸収D( $\text{cm}^{-1}$ )を示した。

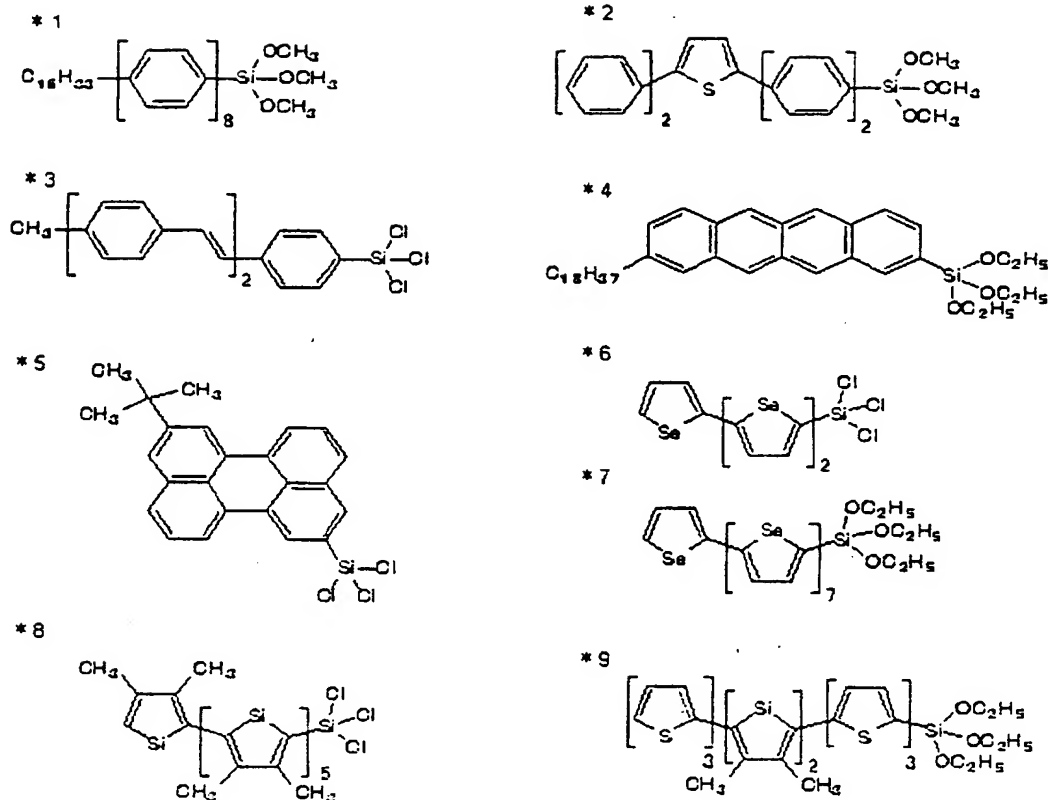
また、実施例5と同様の手法により有機薄膜トランジスタを形成した。なお、表1に形成した有機薄膜トランジスタの移動度E( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )及びON/OFF比F(桁)を示した。

以上より、表1の絶縁分子及び構造式(\*1-9)の $\pi$ 電子共役系分子の組み合わせにより、良好な性能を有する有機薄膜トランジスタを形成できることを確認した。

[0119] [表1]

A(絶縁性分子)	B( $\pi$ 電子共役系分子)	C(分)	D( $\text{cm}^{-1}$ )	E( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	F(桁)
OH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> -SiCl <sub>3</sub>	* 1	70	1100	$1.7 \times 10^{-1}$	5
OH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> -SiCl <sub>3</sub>	* 2	90	1040	$1.3 \times 10^{-1}$	5
OH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> -SiCl <sub>3</sub>	* 3	15	1040	$1.7 \times 10^{-1}$	5
OH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> -SiCl <sub>3</sub>	* 4	120	1010	$2.2 \times 10^{-1}$	6
OH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> -SiCl <sub>3</sub>	* 5	30	1040	$1.4 \times 10^{-1}$	5
OH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> -SiCl <sub>3</sub>	* 6	10	1040	$1.2 \times 10^{-1}$	5
OH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -SiCl <sub>3</sub>	* 7	120	1040	$2.5 \times 10^{-1}$	5
OH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> -SiCl <sub>3</sub>	* 8	40	1050	$2.1 \times 10^{-1}$	6
OH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -SiCl <sub>3</sub>	* 9	55	1050	$1.4 \times 10^{-1}$	5

[0120] [化13]



## 産業上の利用可能性

[0121] 本発明の機能性有機薄膜は、導電性材料として、有機薄膜トランジスタ材料のみならず、太陽電池、燃料電池、センサー等に広く応用することが可能となる。

本発明の有機薄膜トランジスタは、種々の用途、例えば、メモリ、論理素子又は論理回路等の半導体装置として、パーソナルコンピュータ、ノート、ラップトップ、パーソナル・アシスタント／発信機、ミニコンピュータ、ワークステーション、メインフレーム、マルチプロセッサ・コンピュータ又は他のすべての型のコンピュータシステム等のデータ処理システム；CPU、メモリ、データ記憶装置等のデータ処理システムを構成する電子部品；電話、PHS、モデム、ルータ等の通信機器；ディスプレイパネル、プロジェクタ等の画像表示機器；プリンタ、スキャナ、複写機等の事務機器；センサ；ビデオカメラ、デジタルカメラ等の撮像機器；ゲーム機、音楽プレーヤ等の娯楽機器；携帯情報端末、時計、電子辞書等の情報機器；カーナビゲーションシステム、カーオー

ディオ等の車載機器;動画、静止画、音楽等の情報を記録、再生するためのAV機器;洗濯機、電子レンジ、冷蔵庫、炊飯器、食器洗い機、掃除機、エアコン等の電化製品;マッサージ器、体重計、血圧計等の健康管理機器;ICカード、メモ리카ード等の携帯型記憶装置等の電子機器への幅広い応用が可能である。

#### 図面の簡単な説明

- [0122] [図1]本発明の機能性有機薄膜の製造方法(i)を分子レベルで示した模式図である。
- [図2]実施例1のタッチオフエンを含む機能性有機薄膜の各工程の分子レベルの模式図である。
- [図3]本発明の機能性有機薄膜の製造方法(ii)を分子レベルで示した模式図である。
- 。
- [図4]本発明の有機薄膜トランジスタの分子レベルの模式図である。
- [図5]本発明の実施例におけるタッチオフエンを含む機能性有機薄膜の各工程の分子レベルの模式図である。
- [図6]本発明の実施例におけるオクタデカン-タッチオフエン積層膜を用いた有機薄膜トランジスタの分子レベルの模式図である。

## 請求の範囲

- [1] 基体上に形成されるケイ素原子及び酸素原子からなる網目状構造部に、 $\pi$  電子共役系分子が、絶縁性分子を介して結合してなることを特徴とする機能性有機薄膜。
- [2] 網目状構造部が、Si-O-Si結合を有する請求項1に記載の機能性有機薄膜。
- [3] 絶縁性分子が、炭素数12〜30の直鎖アルキル分子である請求項1又は2に記載の機能性有機薄膜。
- [4]  $\pi$  電子共役系分子は、 $\pi$  電子共役系を構成するユニットが2〜30個直線状に結合してなる請求項1〜3の何れか1つに記載の機能性有機薄膜。
- [5]  $\pi$  電子共役系分子の  $\pi$  電子共役系を構成するユニットが、芳香族炭化水素、縮合多環式炭化水素、単環式複素環、縮合複素環、アルケン、アルカジエン、アルカトリエンからなる群から選択される1以上の化合物である請求項1〜4の何れか1つに記載の機能性有機薄膜。
- [6]  $\pi$  電子共役系分子の  $\pi$  電子共役系を構成するユニットが、ベンゼン環の数2〜12のアセン骨格である請求項4又は5に記載の機能性有機薄膜。
- [7]  $\pi$  電子共役系分子の  $\pi$  電子共役系を構成するユニットが、ヘテロ原子としてSi, Ge, Sn, P, Se, Te, Ti又はZrが含まれる単環の複素環化合物のユニットを少なくとも1つ以上含み、さらに、単環の芳香族炭化水素及び単環の複素環化合物に由来する基から選択されるユニットが1〜9個結合した  $\pi$  電子共役系の有機残基である請求項4又は5に記載の機能性有機薄膜。
- [8]  $\pi$  電子共役系分子の  $\pi$  電子共役系を構成するユニットが、ベンゼン、チオフエン又はエチレンである請求項7に記載の機能性有機薄膜。
- [9] 全体の膜厚が1〜70nmである請求項1〜8の何れか1つに記載の機能性有機薄膜。
- [10] 分子結晶性を有する請求項1〜9の何れか1つに記載の機能性有機薄膜。
- [11] 基体の表面に、第1の官能基が周期的に突出した分子薄膜を形成させる第1の工程と、  
有機化合物の第2の官能基を、前記分子薄膜の第1の官能基又は第1の官能基を変換した第3の官能基と反応させて、分子薄膜上に有機化合物が結合して周期的に



配列してなる有機薄膜を形成させる第2の工程とを含むことを特徴とする機能性有機薄膜の製造方法。

- [12] 第1の工程で使用する分子薄膜の形成材料が、第1の官能基を有するシラン化合物であり、

第1の工程において、前記シラン化合物の構成原子であるケイ素原子及び酸素原子により形成された網目状構造膜部が基体の表面に結合し、かつ前記網目状構造膜部から第1の官能基が周期的に突出して、分子薄膜が形成される請求項11に記載の機能性有機薄膜の製造方法。

- [13] 基体上に、ケイ素原子及び酸素原子により形成された網目状構造部を介して、末端に第1の官能基を有する絶縁性分子を結合させる第1の工程と、

末端に第2の官能基を有する $\pi$ 電子共役系分子の前記第2の官能基を、前記絶縁性分子の第1の官能基又は第1の官能基を変換した第3の官能基と反応させて、絶縁性分子に前記 $\pi$ 電子共役系分子を結合させる第2の工程とを含むことを特徴とする機能性有機薄膜の製造方法。

- [14] 第1の工程と第2の工程の間に、分子薄膜の第1の官能基を、有機化合物の第2の官能基と反応可能な第3の官能基に変換する工程を含む請求項11～13の何れか1つに記載の機能性有機薄膜の製造方法。

- [15] 第2の工程で使用する有機化合物は、その主骨格が $\pi$ 電子共役系分子により構築された第2の官能基を有する化合物である請求項11～14の何れか1つに記載の機能性有機薄膜の製造方法。

- [16] 有機化合物は、その $\pi$ 電子共役系分子に含まれる $\pi$ 電子共役系を構成するユニットの数が30個以内であり、かつ、各ユニットが直線状に結合してなる化合物である請求項15に記載の機能性有機薄膜の製造方法。

- [17] 有機化合物は、その $\pi$ 電子共役系分子に含まれる $\pi$ 電子共役系を構成するユニットが、芳香族炭化水素、縮合多環式炭化水素、単環式複素環、縮合複素環、アルケン、アルカジエン、アルカトリエンからなる群から選択される1以上の化合物である請求項15又は16に記載の機能性有機薄膜の製造方法。

- [18] 有機化合物は、その $\pi$ 電子共役系分子に含まれる $\pi$ 電子共役系を構成するユニッ

トが、ベンゼン環の数2〜12のアセン骨格である請求項15〜17の何れか1つに記載の機能性有機薄膜の製造方法。

[19] 有機化合物は、その $\pi$ 電子共役系分子に含まれる $\pi$ 電子共役系を構成するユニットが、ヘテロ原子としてSi, Ge, Sn, P, Se, Te, Ti又はZrが含まれる単環の複素環化合物のユニットを少なくとも1つ以上含み、さらに、単環の芳香族炭化水素及び単環の複素環化合物に由来する基から選択されるユニットが1〜9個結合した $\pi$ 電子共役系の有機残基である請求項15〜17の何れか1つに記載の機能性有機薄膜の製造方法。

[20] 有機化合物は、その $\pi$ 電子共役系分子に含まれる $\pi$ 電子共役系を構成するユニットが、ベンゼン、チオフェン又はエチレンである請求項19に記載の機能性有機薄膜の製造方法。

[21] 第1の工程の前に、基体の表面を親水化処理を行い、  
その後、第1の工程において、ビニルトリハロゲノシランを非水系溶媒に溶解した溶液中に上記親水化処理した基体を浸漬させ、基体の表面に網目状構造膜部が結合し、かつ網目状構造膜部の表面からビニル基が周期的に突出した分子薄膜を形成し、

第2の工程の前に、得られた分子薄膜を、酸化し、前記ビニル基をカルボキシル基に変換し、

第3の工程において、アミノターチオフェンを非水系溶媒に溶解した溶液中に上記カルボキシル基を有する分子薄膜が形成された基体を浸漬させ、網目状構造膜部上にターチオフェン単分子膜が形成されてなる機能性有機薄膜を得る請求項14〜20の何れか1つに記載の機能性有機薄膜の製造方法。

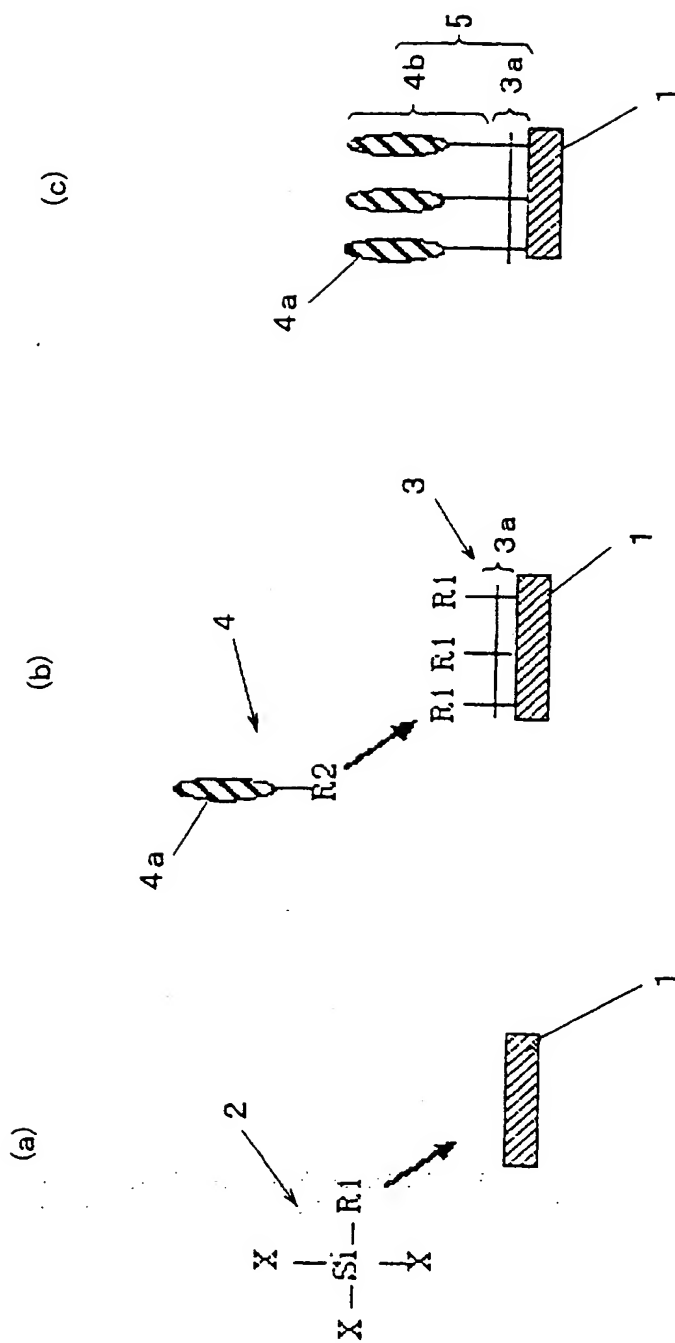
[22] 第1の工程の前に、基体の表面の親水化処理を行い、  
その後、第1の工程において、アミノオクタデシルトリハロゲノシランを非水系溶媒に溶解した溶液中に上記親水化処理した基体を浸漬させ、基体の表面に網目状構造部を結合させ、かつ網目状構造部の表面側に、末端にアミノ基を有するオクタデカンを含む絶縁性分子を周期的に配列させ、

第2の工程において、1-カルボキシルターチオフェンを非水系溶媒に溶解した溶

液中に上記アミノ基を有する絶縁性分子が結合した基体を浸漬させ、絶縁性分子にターチオフェンを含む $\pi$ 電子共役系分子を結合させる請求項13に記載の機能性有機薄膜の製造方法。

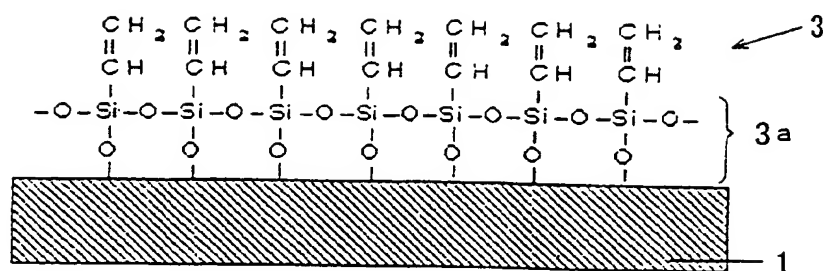
- [23] 基板の表面に、直接に又は間接に形成された機能性有機薄膜と、  
前記基板の表面に、間接に又は直接に形成されたゲート電極と、  
前記機能性有機薄膜の一表面側又は他表面側に形成されたソース電極・ドレイン電極と、  
前記ゲート電極と前記ソース電極・ドレイン電極との間に形成されたゲート絶縁膜とを備え、  
前記機能性有機薄膜は、基体上に形成されるケイ素原子及び酸素原子からなる網目状構造部に、 $\pi$ 電子共役系分子が、絶縁性分子を介して結合してなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。
- [24] 基板の表面に、直接に又は間接に機能性有機薄膜を形成する工程(A)と、  
前記基板の表面に、間接に又は直接にゲート電極を形成する工程(B)と、  
前記機能性有機薄膜の一表面側又は他表面側にソース電極・ドレイン電極を形成する工程(C)と、  
前記ゲート電極と前記ソース電極・ドレイン電極との間にゲート絶縁膜を形成する工程(D)とを備え、  
前記工程(A)は、基体上に、ケイ素原子及び酸素原子により形成された網目状構造部を介して、末端に第1の官能基を有する絶縁性分子を結合させる第1の工程と、  
末端に第2の官能基を有する $\pi$ 電子共役系分子の前記第2の官能基を、前記絶縁性分子の第1の官能基又は第1の官能基を変換した第3の官能基と反応させて、絶縁性分子に前記 $\pi$ 電子共役系分子を結合させる第2の工程とを含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

[図1]

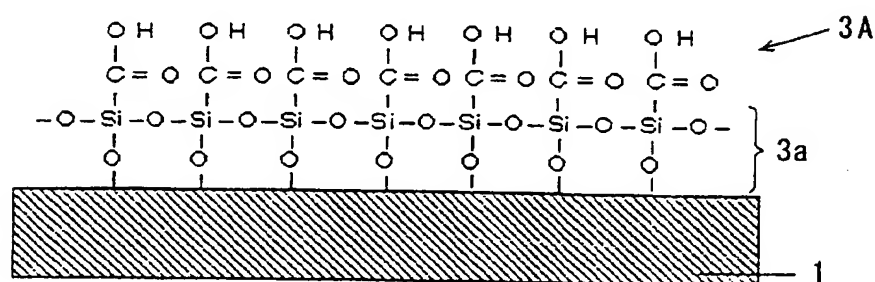


[図2]

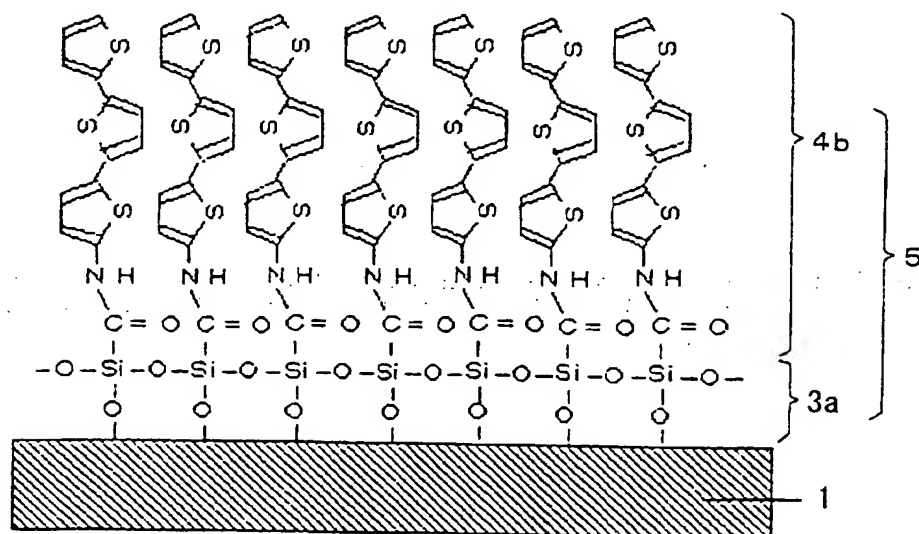
(a)



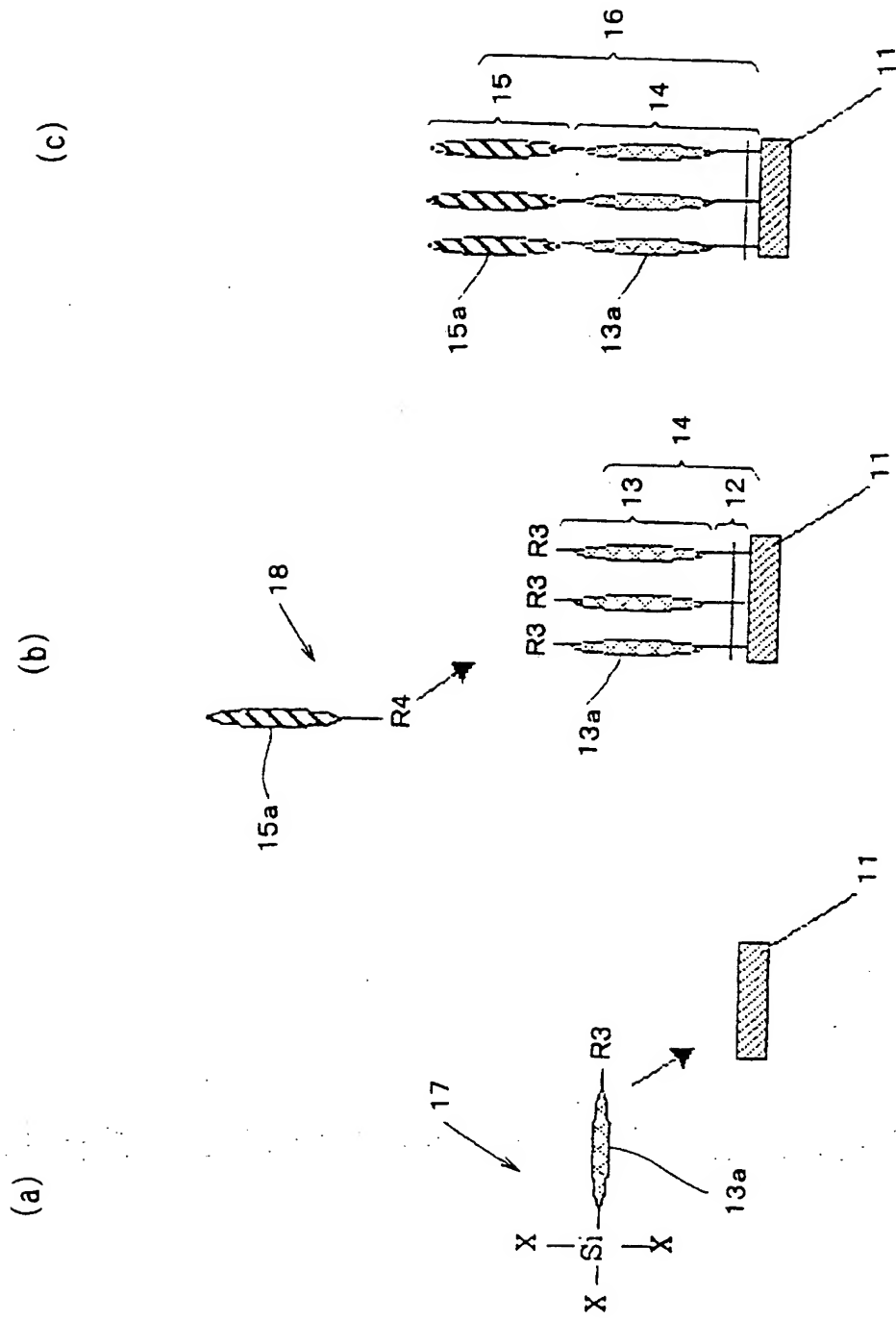
(b)



(c)



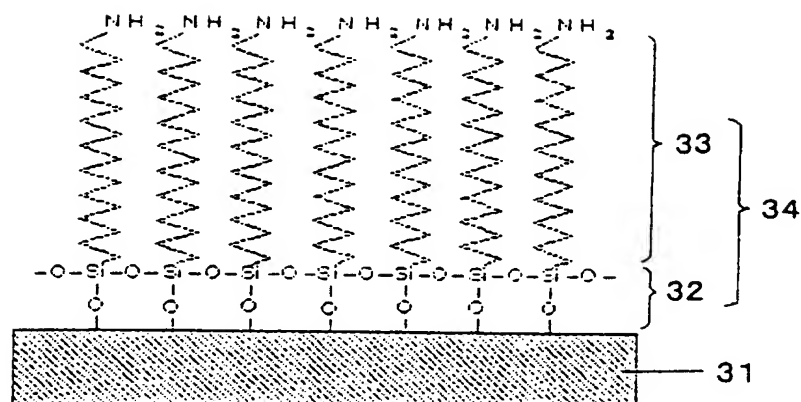
[図3]



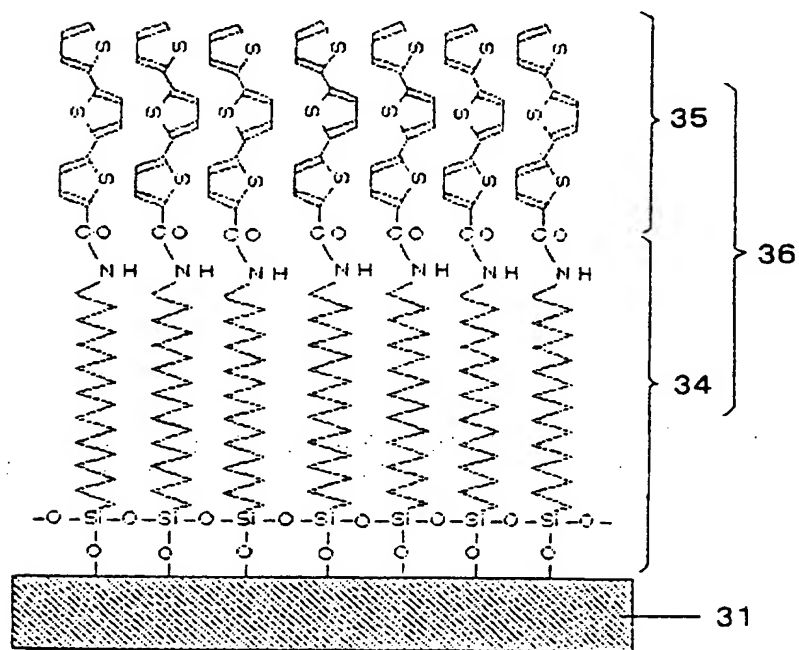
A cross-sectional view of a substrate assembly. The assembly consists of a base layer 21, a middle layer 23, and a top layer 25. A rectangular region 22 is embedded within the middle layer 23. On the top surface of the top layer 25, there are eight vertical structures 12. Each structure 12 has a cross-hatched base, a central core 13, and a top section 15. The entire assembly is flanked by two vertical grid-like regions 24. A dashed line 16 points to the top surface of the top layer 25.

[5]

(a)



(b)





[図6]

